# FISICOQUÍMICA PARA LAS CIENCIAS DE LA VIDA

**Departamento de Química**

**Pablo C. Schulz**

**-1976-2000-**

PRÓLOGO

El presente apunte fue utilizado en la asignatura Fisicoquímica General, que dicté durante varios años para las carreras de Licenciatura en Biología y Farmacia.

Es una materia destinada a interiorizar a alumnos de carreras relacionadas con la biología en fundamentos de la fisicoquímica, como herramienta para la comprensión de textos de química aplicada, biología, bioquímica y edafología, y para enfocar fisicoquímicamente el trabajo en estas disciplinas. Por esta razón se hace hincapié en los ejemplos y aplicaciones en biología.

La necesidad de escribir este apunte surgió de que los libros de fisicoquímica para profesionales de la química suelen ser demasiado elevados para las necesidades de los profesionales de la vida, y muchos de los textos dedicados a estos últimos son tan elementales que resultan solamente informativos sin proporcionar herramientas para la aplicación práctica de los conocimientos. El hecho de ser bioquímico, *i.e.*, saber en qué se aplican estos conocimientos en biología, sumado a haber preguntado a los profesores de las asignaturas que tienen Fisicoquímica General como correlativa qué conocimiento necesitaban en particular y en qué profundidad, me permitió redactar este apunte con la profundidad apropiada, y con los temas relevantes, omitiendo otros que pueden ser importantes pero no aplican en el currículum de grado, omisión necesaria dado que la asignatura ocupa un solo cuatrimestre. En especializaciones de posgrado, como biología molecular, el estudiante deberá profundizar y ampliar sus conocimientos, pero este curso le proporciona la preparación apropiada para comprenderlos.

Por otro lado, es común escuchar en los alumnos la pregunta-reproche: "***Si yo quiero dedicarme a estudiar bacterias / peces de colores / moluscos / ballenas / hongos, … etc. ¿Para qué quiero saber fisicoquímica?"*** Por eso este texto incluye muchos ejemplos (no todos, eso es imposible) en que se aplica fisicoquímica a temas de biología. Y cosa rara, obtuve una confirmación de que mi intento fue exitoso. Una vez me vino a ver un exalumno, consejero estudiantil del departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia. Me contó que se había presentado la moción de eliminar Fisicoquímica General del currículo de grado. Y que a ello se opusieron los consejeros alumnos. Para mi inmenso orgullo, mi exalumno me dijo: "***porque usted nos hizo ver lo importante que era la materia***." Llevo eso como una condecoración.

Este trabajo está dedicado a hacer comprender los fundamentos de la fisicoquímica a estudiantes de biología y farmacia. A causa de la fusión de la Física, la Química y la Biología, surgió la Biología Molecular, la cual domina actualmente gran parte de la Bioquímica. El conocimiento de la Fisicoquímica y sus métodos es actualmente fundamental para el profesional de las ciencias relacionadas con la vida, si quiere estar en la vanguardia de los conocimientos de su disciplina. Aquéllos que quieran emprender una carrera de investigación en Biología, Farmacia o Bioquímica deben aprender perfectamente los fundamentos de matemáticas, física y química. Recién después estarán en condiciones de comprender cómo se mueven, moldean y configuran las partículas de la vida.

Este trabajo es un apunte para estudio, por lo que, a diferencia de un libro de texto normal, me he tomado algunas licencias, como enfatizar los aspectos sobre los cuales se debe prestar atención y repetir figuras y ecuaciones para evitar tener que retroceder para consultar alguna de estas en medio de una discusión.

## EL AUTOR

El autor del apunte es Pablo Carlos Schulz, Licenciado en Química, Licenciado en Biooquímica y Doctor en Química. Nativo de Bahía Blanca, cursó todos sus estudios en esta ciudad (secundarios en el Colegio Nacional y universitarios en la Universidad Nacional del Sur (UNS). Desarrolló toda su carrera docente y científica en la UNS, desde ayudante de Docencia hasta Profesor Titular en el Área IV Fisicoquímica del Departamento de Química. También fue profesor en la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional. Al

jubilarse en 2013 siguió dictando cursos de grado y posgrado y realizando investigaciones en calidad de Profesor Extraordinario Consulto, hasta dejar de hacerlo en 2022 por la conjunción de la pandemia de COVID y una reducción de su capacidad visual, tras 53 años de actividad científica y académica. Su investigación se desarrolló en la Química de Superficies y Coloides, principalmente en sistemas con sustancias tensioactivas (surfactantes). Es autor de 162 artículos científicos, 11 publicaciones en actas de congresos, 10 publicaciones de divulgación, 5 libros, y 5 capítulos de libros. Dirigió 11 tesis doctorales y dos de maestría. Ha sido profesor invitado en las universidades de Guadalajara (México), del País Vasco (España), de Tecnología de Compuiègne (Francia), Complutense de Madrid (España) entre otras nacionales y extranjeras.

Dr. Pablo Carlos Schulz
Profesor Extraordinario Consulto
Fisicoquímica
Noviembre 2024

# 1
# INTRODUCCION

## DIMENSIONES Y UNIDADES

Las dimensiones son los conceptos básicos de las mediciones, tales como longitud, tiempo, masa, temperatura, etc. Las unidades son los medios para expresar las dimensiones, por ejemplo, metro o centímetro para longitudes, hora o segundo para tiempo, etc.

En cálculos, conviene indicar las unidades de cualquier número que inicialmente no sea esencialmente adimensional, porque:

i) Se reducen los cálculos muchas veces a simples relaciones fácilmente manejables.
ii) Disminuye la posibilidad de invertir por descuido cualquier porción de los cálculos.
iii) Se reducen los cálculos intermedios y se disminuye considerablemente el tiempo requerido para resolver el problema.
iv) Permite resolver el problema desde el punto de vista lógico en lugar de recordar cierta fórmula en la que se sustituyen los números.
v) Sirve como demostración del significado físico de los números que se utilizan.

Deben considerarse a las unidades como si fueran símbolos algebraicos, de modo que se pueden sumar, restar, cancelar, etc. si son semejantes (m con m, kg con kg, etc.). Se deben convertir todas las unidades de una dimensión a la misma para operar, por ejemplo, cm + m + mm deben pasarse todas a una sola, como m.

La conversión se hace con factores de conversión que se multiplican por una unidad para transformarla en otra, por ejemplo, para pasar x cm a m, es necesario multiplicar por 1m/100 cm = 0,01 m/cm dando 0,0x m.

### SISTEMA SI (SISTÈME INTERNATIONAL)

El sistema internacional, que es el de uso legal en todo el mundo actualmente, posee tres unidades básicas establecidas por definición y una cuarta unidad derivada. En el cuadro siguiente se compara el sistema cgs, llamado antiguamente científico, y el internacional:

| Sistema | longitud | tiempo | masa | fuerza* | energía* | temperatura |
|---|---|---|---|---|---|---|
| cgs | cm | s | g | dina | erg, joule, caloría | K, °C |
| SI | m | s | kg | Newton | Joule | K, °C |

Las abreviaturas de unidades se escriben con minúsculas (m, cm, kg, s) salvo cuando provienen de un nombre propio (N, K, J). Esta regla debe seguirse, aunque las abreviaturas formen parte de alguna frase o título donde el resto de las palabras esté totalmente en mayúsculas. Las abreviaturas de unidades no se pluralizan ni van seguidas de punto.

El sistema internacional tiene unidades, múltiplos y submúltiplos relacionados con factores standard designados por medio de prefijos. Estos no se usan en denominadores salvo en el caso del kg. El uso estricto de estos prefijos conduce a diversas combinaciones de sonidos que pueden ser además cacofónicas, tales como nanonewton. También es posible que se presenten algunas dificultades, ya que el prefijo M puede confundirse con m así como con el número romano M = 1000.

| Factor | Prefijo | Símbolo | Factor | Prefijo | Símbolo |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^{12}$ | tera | T | $10^{-1}$ | deci* | d |
| $10^{9}$ | giga | G | $10^{-2}$ | centi* | c |
| $10^{6}$ | mega | M | $10^{-3}$ | mili | m |
| $10^{3}$ | kilo | k | $10^{-6}$ | micro | μ |
| $10^{2}$ | hecto* | h | $10^{-9}$ | nano | n |
| $10^{1}$ | deca* | da | $10^{-12}$ | pico | p |
| | | | $10^{-15}$ | femto | f |
| | | | $10^{-18}$ | ato | a |

* evitar salvo para áreas o volúmenes.

Cuando una unidad derivada o compuesta se forma por la multiplicación de dos o más unidades, su símbolo consiste en las unidades separadas unidas por un punto central (ejemplo Newton-metro = N.m). El punto puede omitirse en el caso de unidades muy conocidas, tales como Watt hora = Wh si no se produce confusión, o si dichos símbolos están separados por exponentes, ej $N.m^2kg^{-2}$. No es conveniente usar guiones en los símbolos de unidades compuestas. En los símbolos de unidades pueden emplearse exponentes positivos o negativos. Si una unidad compuesta se forma por la división de una unidad por otra, su símbolo consiste en los símbolos de las unidades individuales separadas por una barra (/) o multiplicada usando potencias negativas (ej. m/s o $m.s^{-1}$).

En el sistema internacional, un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, electrones, etc) como el número de átomos que hay en 0,012 kg de $^{12}C$. El número de Avogradro es $N_A = 6{,}0225x10^{23}$ partículas/mol.

Todas las magnitudes pueden expresarse en estas unidades o en términos de unidades derivadas, las cuales se obtienen en forma algebraica por multiplicación y división. Las principales unidades derivadas que se emplean en Fisicoquímica son:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Campo eléctrico | Volt.metro | $V.m^{-1}$ | |
| Conductividad eléctrica | Siemens | S | $\Omega^{-1} = s^3A^2/kg.m^2$ |
| Flujo magnético | Weber | Wb | $V.s = kg.m^2/s^2A$ |
| Inductancia | Henry | H | $kg.m^2/s^2A^2 = V.s/A = Wb/A$ |

**Unidades que no pertenecen al SI pero son de uso permitido**

| Nombre | símbolo | Valor en unidades SI |
|---|---|---|
| minuto | min | 1 min = 60 s |
| hora | h | 1 h = 60 min = 3600 s |
| día | d 1 | d = 24 h = 86 400 s |
| año | yr, a | 1 yr = 365 d |
| grado | ° | 1 ° = (π/360) rad |
| minuto (de arco) | ' | 1' = (1/60)° = (π/10 800) rad |
| segundo (de arco) | " | 1" = (1/60)' = (π/648 000) rad |
| litro | L | $1\ L = 1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3$ |
| tonelada | t | $1\ t = 10^3\ kg$ |
| milla náutica | mn | 1 mn = 1852 m |
| nudo | kn, nudo | 1 nudo = 1 mn/h = (1852/3600) m/s |
| Angström | Å | $1\ Å = 0{,}1\ nm = 10^{-10}\ m$ |
| área | a | $1\ a = 1dam^2 = 10^2\ m^2$ |
| hectárea | ha | $1\ ha = 1\ hm^2 = 10^4\ m^2$ |
| bar | bar | $1\ bar = 0{,}1\ MPa = 10^5\ Pa$ |
| Atmósfera standard | atm | 1 atm = 101 325 Pa |
| gal | Gal | $1\ Gal = 1\ cm/s^2 = 10^{-2}\ m/s^2$ |
| Curie | Ci | $1\ Ci = 3{,}7x10^{10}\ s^{-1}$ |
| Röntgen | R | $1\ R = 2{,}58x10^{-4}\ C/kg$ |
| rad | rad | $1\ rad = 10^{-2}\ J/kg$ |
| Hertz | Hz | 1 ciclo ,por segundo |
| mm de Hg | Torr (Torricelli) | $1\ atm/760 = 1{,}316x10^{-3}\ atm = 133{,}32\ Pa$ |

Es importante poder convertir unidades en otros sistemas al SI, y los siguientes son factores de conversión para ello

**Otras transformaciones**

$\Lambda\ (\Omega^{-1}Equiv.^{-1}cm^2)/10 = \Lambda\ (\Omega^{-1}Equiv.^{-1}m^2)$

$\sigma\ (din/cm) = \sigma\ (mN/m)$

$\kappa\ (\Omega^{-1}cm^{-1})x100 = \kappa\ (\Omega^{-1}m^{-1})$

$\mu\ (Debye, D) = 10^{-18}UES.cm = 3{,}33546x10^{-30}C.m$

$\eta\ (poise)x10 = \eta\ (Pa.s)$

$1\ L = 10^{-3}\ m^3 = 1\ dm^3$

$P\ (atm)x\ 101\ 325 = P\ (Pa)$

$d\ (\mu) = d\ (\mu m) = d\ (mx10^{-6}) = d\ (cmx10^{-4})$

$d\ (Å)x10 = d\ (nm)$

$P\ (bar) = 10^5\ Pa = 10^6\ din/cm^2$

$T\ (K0 = t\ (°C) + 273{,}16$

***Valor de las constantes físicas***

$\frac{1}{4\pi\varepsilon_o} = 0{,}8988x10^{10}Nm^2C^{-1}$

Densidad del mercurio a 25°C: $13{,}5951\ g.cm^{-3} = 13{,}5951x10^3\ kg.m^{-1}$.

$v_0 = 22{,}414\ L.mol^{-1}$

Aceleración de la gravedad, $g = 9{,}780\ m.s^{-1}$ en el ecuador, $9{,}832\ m.s^{-1}$

en

los polos.

$k_BT/e = RT/F = 25{,}69$ mV a 298 K

$k_B = 1{,}380649 \times 10^{-23}$ J/K = $= 8{,}6173262 \times 10^{-5}$ eV/K

$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J.s = $= 4.135\,667\,696 \times 10^{-15}$ eV.s

$\varepsilon_0 = 8{,}8541878176 \times 10\text{-}12$ F/m $= 55{,}26349406\ e^2eV^{-1}\mu m^{-1}$

Energía equivalente de una unidad de masa atómica (u) : $mc^2 = 1{,}492 \times 10^{-10}$ J

Longitud de Debye: $\kappa^{-1} = 0{,}304/\sqrt{I}$ (concentraciones en $mol.L^{-1}$)

$R = 8{,}31446$ J/K.mol = 0,00820575 L.atm/K.mol = 8,314466 $dm^3kPa/K.mol$ = 1,987 cal/K.mol

$\hbar = h/2\pi = 1.054\,571\,817 \times 10^{-34}$ J.s = $= 6.582\,119\,569 \times 10^{-16}$ eV.s

## ALFABETO GRIEGO

Muchas propiedades son notadas con letras griegas. Para su conocimiento y correcta pronunciación se transcriben aquí.

| Letra griega | Nombre | Sonido |
|---|---|---|
| A, α | alfa | a |
| B, β | beta | b |
| Γ, γ | gamma | g |
| Δ, δ | delta | d |
| E, ε | épsilon | e |
| Z, ζ | dseta | z̲d̲] o [d͡z̲] o [z̲] |
| H, η | eta | e |
| Θ, θ | zeta | z, th |
| I, ι | iota | i |
| K, κ | kappa | k |
| Λ, λ | lambda | l |
| M, μ | mu | m |
| N, ν | un | n |
| Ξ, ξ | xi | x, ks |
| O, ο | ómicron | o |
| Π, π | pi | p |
| P, ρ | ro | r |
| Σ, σ | sigma | s |
| T, τ | tau | t |
| Y, υ | ípsilon | u |
| Φ, φ, ϕ | fi (phi) | f |
| X, χ | ji (chi) | j |
| Ψ, ψ | psi | [p͡s̲] |
| Ω, ω | omega | o |

## NOTAS SOBRE ELECTROSTATICA[1]

La fuerza entre dos cargas $q_1$ y $q_2$ situadas a la distancia r está dada por la ley de Coulomb:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon r^2} \qquad (1\text{-}1)$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio y $\varepsilon_o$ la permitividad del vacío, igual a $8{,}8542 \times 10^{-12}\ C^2N^{-1}m^{-2}$.

[1] En mis 53 años de experiencia docente, los alumnos al llegar a esta asignatura no recuerdan ciertas nociones elementales de física y matemáticas, ya que una actitud muy común de los estudiantes al comienzo de su carrera es preguntarse ¿Si quiero ser biólogo / farmacéutico / bioquímico, para qué quiero saber física o matemática? Y tratan de aprobar la correspondiente asignatura como para salvar el escollo y continuar con lo que les interesa, arrinconando lo aprendido en la papelera cerebral.Cuando sew dan cuenta del error cometido ya es tarde.

**NOTAS DE MATEMATICAS**

$Log_a x = b \leftrightarrow a^b = x$ $\ln x = b \leftrightarrow e^b = x$ ; e = 2,71828182845...

$\log_a 1 = 0$ $\log_a a = 1$ $\log a.b = \log a + \log b$

$\log a/b = \log a - \log b$ $\log a^b = b.\log a$

$\log_{10} a = \log a = 0{,}4343 \ln a$ $\ln a = 2{,}303 \log a$

$a^{b.c} = (a^b)^c$ $a^{b+c} = a^b a^c$ $a^{b-c} = a^b/a^c$ $a^{b/c} = \sqrt[c]{a^b}$

$\exp(a) = e^a$

**INTRODUCCION**

## ¿Qué es la Fisicoquímica?

La Fisicoquímica requiere los conocimientos básicos previos de:

**Química General**: provee los principios y conceptos básicos de química: molk, valencia, estequiometría, etc.

+

**Química Orgánica**: Compuestos orgánicos, reacciones orgánicas, mecanismos orgánicos, etc.

+

**Química Inorgánica**: Propiedades de los elementos, compuestos inorgánicos, sales, ácidos, bases, complejos, etc.

+

**Física**: Conceptos básicos: masa, energía, trabajo, mecánica, electrostática, dinámica, electrodinámica, ópticas, etc.

+

**Matemática**: Herramientas para la resolución de problemas formulados matemáticamente. Lógica simbólica.

|————————————————————————————————————————|

↓

Concurrencia de conceptos en la Fisicoquímica, que es una disciplina integradora que contesta las siguientes preguntas:

- ¿Podrá producirse una dada reacción?
- ¿En qué condiciones?
- ¿En qué extensión?
- ¿A qué velocidad?
- ¿Con qué mecanismo?
- ¿Cómo puede influirse en el proceso?
- ¿Cuánta energía se pone en juego?
- ¿Puede aprovecharse esa energía?
- ¿Qué ocurre a nivel molecular?
- ¿Cómo es la estructura de la materia?

Y muchas otras …

|————————————————————————————————————|

↓

Las aplicaciones de la Fisicoquímica se ven en Química Analítica, Química Biológica, Química Orgánica e Inorgánica Avanzadas, Química Industrial, Química Ambiental, Ingeniiería Química y otras. En todas ellas sirve

para superar la etapa descriptiva para alcanzar una comprensión profunda y poder influenciar en los procesos y resultados de forma racional.

## DEFINICIONES PREVIAS

Una de las partes de la fisicoquímica es la ***termodinámica.*** La comprensión de la bioquímica necesita forzosamente de la termodinámica. En primer lugar, la misma abstracción de esta ciencia la hace muy apta para su aplicación a sistemas poco definidos. Por ejemplo, la dependencia de la constante de equilibrio de una reacción de desnaturalización de una proteína puede utilizarse para medir la variación de entalpía asociada con esta desnaturalización sin necesidad de saber cómo es la molécula de proteína, e incluso su composición exacta. La magnitud y el signo de dicha variación pueden suministrar información adicional acerca de las moléculas de proteínas. En la actualidad, los biólogos y bioquímicos modernos usan constantemente técnicas que se basan en principios termodinámicos. Por ejemplo, la determinación del peso molecular de una macromolécula o el estudio de las asociaciones entre moléculas de la misma especie pueden hacerse mediante determinaciones de presión osmótica.

La termodinámica nació en el siglo XIX con el estudio de máquinas térmicas para la conversión de energía térmica en mecánica. En 1900 estaba firmemente establecida y resultó de tal generalidad que, aunque en sus comienzos se había restringido a la ingeniería térmica, ahora se aplica a todos los procesos en los que hay intercambio de calor y trabajo, y aún a procesos en los cuales este intercambio no es tan evidente, como procesos químicos y biológicos, la informática y la cosmología. Forma parte de cualquier ciencia de la naturaleza.

La termodinámica intenta describir y correlacionar las propiedades directamente observables de las sustancias: el volumen de un gas, la dilatación de un alambre, el equilibrio de una reacción química. Todas estas propiedades son ***magnitudes macroscópicas***. Esto hace que, en principio, las deducciones termodinámicas sean independientes de la estructura microscópica (que aqui se entiende como la estructura a nivel atómico y molecular). Este es el ***enfoque macroscópico*** de la termodinámica, y toda esta ciencia puede construírse sobre la base de este concepto.

Sin embargo, también puede deducirse la termodinámica sobre la base de la estructura ***microscópica*** de la materia, y este es un enfoque mucho más útil para el químico y el biólogo. Puesto que las leyes de la termodinámica son muy exactas en sistemas compuestos de muchas partículas, se concluye que, cuando el enfoque es microscópico, debemos usar un criterio ***estadístico.*** No se consideran detalladamente todas y cada una de las moléculas que constituyen al sistema por separado, sino que se aplican consideraciones estadísticas para determinar la distribución de grandes conjuntos de moléculas que constituyen una porción macroscópica de la materia. Esto permite calcular propiedades termodinámicas ***"ab initio"***, lo que es imposible con la termodinámica macroscópica, a partir de razonamientos clásicos y cuánticos. Además, produce un enriquecimiento del saber debido a la comprensión más profunda del significado de las diversas funciones calculadas.

Antes de comenzar con la materia, deben hacerse una serie de definiciones.

**SISTEMA:** El sistema es la porción del universo que se escoge para estudio. Este sistema consiste generalmente de una cantidad o cantidades definidas de una o más sustancias específicas.

Cuando el sistema es de composición completamente uniforme, es decir, que cualquiera de sus propiedades es completamente independiente de la zona del sistema que se estudia, se dice que es ***homogéneo***. Por ejemplo, un gas o una mezcla de gases, una solución acuosa, etc. Cuando está formado por dos o más fases, con superficies límites de separación entre ellas, se dice que es ***heterogéneo***. Por ejemplo, agua líquida en equilibrio con sus vapores, agua y aceite, etc.(Figura 1.1).

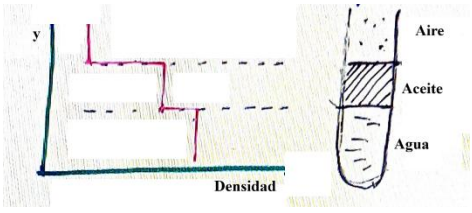



Figura 1.1: Un sistema heterogéneo.

Obsérvese que las propiedades del sistema cambian bruscamente al pasar de una zona a otra, es decir, son una función discontinua de la posición. Por ejemplo, la densidad de un sistema agua-aceite cambia bruscamente al pasar desde una gota de agua a otra de aceite, sin transición gradual.

Cuando algunas propiedades del sistema varían con la posición siguiendo una función derivable de la misma, el sistema se dice ***inhomogéneo***. Por ejemplo, una barra de hierro calentada en un extremo y enfriada en el otro, tiene una temperatura que depende de la posición donde se la mida, según una relación T = T(x) (Figura 1.2).

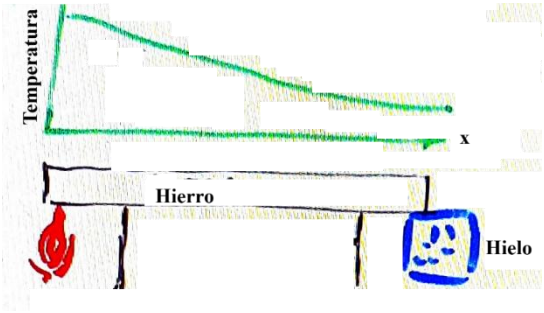



Figura 1.2: Un sistema inhomogéneo.

Figura 1.3: El cristal, la Tierra y la célula representan tres tipos de sistemas termodinámicos. El criostal es un sistema aislado, la Tierra es un sistema cerrado que puede intercambiar energía con el exterior, y una célula es vun sistema abierto que puede intercambiar energía i masteria con su entorno.

**MEDIO AMBIENTE*:** El medio ambiente es la porción limitada del universo que rodea al sistema, y entre ambos hay una superficie, real o imaginaria, que se denomina ***recipiente térmico***, y a través del cual se puede pasar energía.

La combinación del sistema más su recipiente térmico, cuando no puede pasar energía ni materia a través de éste último, se denomina ***sistema aislado***.

Un sistema que puede intercambiar materia y energía con el medio ambiente se denomina ***sistema abierto***. Los sistemas biológicos son sistemas abiertos. Un ***sistema cerrado*** es aquél que puede intercambiar energía, pero no materia con el medio ambiente.

*NOTA: en rigor, la expresión "medio ambiente" es una redundancia, ya que "medio" y "ambiente" significan lo mismo, y debería usarse solamente una de estas palabras, o el término ***"alrededores"***. No obstante, es usual emplear la expresión del principio, y para no producir confusiones con otros textos, se conserva aquí.

**ESTADO DE UN SISTEMA:** La descripción de un sistema es completa cuando se especifican su composición, presión, temperatura y volumen (en Termodinámica* no se tienen normalmente en cuenta efectos gravitatorios, eléctricos o magnéticos). Estas propiedades observables que definen al sistema se denominan ***variables de estado*** y la descripción particular del sistema, ***"estado termodinámico"***, ***"estado macroscópico"*** o simplemente ***"estado"*** del sistema.

*Termodinámica: parte de la ciencia que se ocupa del intercambio de energía en los distintos procesos físicos y químicos.

**ECUACION DE ESTADO:** En la práctica, en sistemas homogéneos sencillos, la presión P, el volumen V y la temperatura T están relacionados y no es necesario especificarlos todos, bastando dar dos de ellos para que el tercero quede fijado automáticamente. La ecuación que da el valor de uno de ellos en función de los otros dos se llama ***función o ecuación de estado*** y estrictamente hablando, no es del dominio de la termodinámica, sino que se extrae de la experiencia o de teorías acerca de la estructura de la materia. Sin embargo, estas ecuaciones si se pueden aplicar en termodinámica.

## EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Lo dicho anteriormente se basa en la hipótesis tácita de que las propiedades observables del sistema no varían con el tiempo. Esto implica que existe:

-**Equilibrio térmico**: o sea, que la temperatura sea la misma en todo el sistema.
-**Equilibrio químico**: es decir, que la composición no varíe con el tiempo.
-**Equilibrio mecánico**: es decir, que no debe haber movimientos macroscópicos dentro del sistema, ni del sistema con

respecto al recipiente térmico. Si se cumplen estas tres condiciones, el sistema está en "***equilibrio termodinamico***".

Algunos sistemas no están estrictamente en equilibrio termodinámico, pero se pueden tratar como si lo estuvieran, cuando la velocidad de acercamiento del sistema al equilibrio sea imperceptible. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno no está en equilibrio químico, puesto que éste implica la transformación casi total en agua. Sin embargo, la velocidad de reacción, en ausencia de catalizador, es tan lenta que se puede tratar al sistema como si estuviera en equilibrio termodinámico.

## PROPIEDADES EXTENSIVAS

Las propiedades extensivas del sistema son aquellas propiedades físicas que dependen de la cantidad de materia que compone el mismo, como por ejemplo la masa y el volumen. El valor de una propiedad extensiva es igual a la suma de los valores de la misma para cada una de las distintas partes que componen el sistema.

## PROPIEDADES INTENSIVAS

Las propiedades intensivas son las propiedades físicas que son independientes de la cantidad de materia que compone el sistema, y son características de la naturaleza de la sustancia o sustancias que componen al sistema. Por ejemplo, son intensivas la presión, la temperatura, la densidad, el índice de refracción, la tensión superficial, la viscosidad, etc.

La presión y la temperatura se suelen usar para describir los sistemas, por el hecho de ser propiedades intensivas.

Las propiedades extensivas pueden ser transformadas en intensivas si se refieren a la unidad de masa o de volumen del sistema. Por ejemplo, la masa es extensiva, pero la densidad (masa/volumen) es intensiva.

Todas las propiedades de un sistema termodinámico, intensivas y extensivas, dependen solamente del estado actual y no de la historia previa del sistema. En consecuencia, la variación de cualquier propiedad debido a una variación del estado termodinámico depende solamente de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido durante la transformación.

## CONCEPTO DE TEMPERATURA, CALOR Y ESCALA TERMOMETRICA

Cualitativamente, sabemos si un cuerpo está más caliente que otro por el tacto, y decimos que el primero tiene mayor temperatura que el segundo. Es decir, la temperatura es una medida de cuán caliente está un determinado cuerpo. Más adelante se verá una definición de temperatura no tautológica e independiente de los sentidos. Evidentemente, la sensibilidad de nuestros sentidos es insuficiente para dar un valor numérico preciso a las distintas temperaturas. Para ello se usan instrumentos que se basan en el hecho de que, al poner dos cuerpos a distinta temperatura en contacto, luego de un cierto tiempo llegan al equilibrio térmico. Evidentemente, algo (que más adelante se verá que es energía), pasó del cuerpo más caliente al más frío, para que se igualen las dos temperaturas. Este "algo" es lo que se llama ***"calor"***, y es una forma de energía.

Los termómetros aprovechan esta transmisión de calor, y el hecho de que, como se ha encontrado experimentalmente, dos cuerpos en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí (lo que se conoce como ***"principio cero de la termodinámica"***) para medir la temperatura a través de la variación de una propiedad física, como el volumen o la resistencia eléctrica, con la temperatura.

Por ejemplo, el termómetro de mercurio se basa en la variación del volumen del mercurio, que a su vez se mide por la longitud de la columna de mercurio en un tubo capilar de vidrio. Así, una vez que el termómetro puesto en contacto con el cuerpo está en equilibrio térmico con el mismo, a la posición de la columna de mercurio se le asigna un valor de t grados en la escala elegida.

Para dar una expresión cuantitativa de la temperatura y de las diferencias de temperatura, es necesario definir un punto de referencia o cero, y a la unidad de medida (el grado). En la escala centígrada o Celsius, el cero ( 0 °C) corresponde a la temperatura de congelación del agua en contacto con aire a 1 atm de presión y el 100 °C a la temperatura de ebullición de agua en las mismas condiciones.

Sea $X_0$ el valor de una propiedad física a 0°, y $X_{100}$ el valor de la misma propiedad a 100 ° en la escala elegida, entonces cuando esa propiedad tiene el valor $X_t$, la temperatura t en la escala elegida es:

$$\begin{array}{l} X_{100} - X_0 \text{ ----------} 100° \\ X_t - X_0 \text{ ----------} t = \dfrac{(X_t - X_0)x100}{(X_{100} - X_0)} \end{array}$$

Por ejemplo, en el termómetro de mercurio, X es la altura del metal en el tubo de vidrio. La propiedad X varía de distinta manera según las condiciones y sustancias termométricas, por lo que distintos termómetros puestos en equilibrio térmico simultáneamente con el mismo cuerpo pueden indicar temperaturas algo diferentes. Por esta razón se escogieron por convenio internacional algunos puntos fijos que se pueden usar para determinar experimentalmente temperaturas en escala centígrada. Estos son:

| Punto | Temperatura |
|---|---|

| | |
|---|---|
| Ebullición del oxígeno | -182,97 °C  90,19 K |
| Congelación del agua | 0,00 °C  273,16 K |
| Ebullición del agua | 100,00 °C  373,16 K |
| Ebullición del azufre | 444,60 °C  717,76 K |
| Fusión de la plata | 960,50 °C 1233,66 K |
| Fusión del oro | 1063,00 °C 1336,16 K |

Todos a presión de 1 atm = 101,325 kPa (Pascal = $N.m^{-2}$).

## RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Mi experiencia es que muchas veces los alumnos fallan en resolver un problema por falta de método. En ese sentido, se sugiere el siguiente procedimiento:

En primer lugar, lea atentamente la totalidad del enunciado. Trate de responder a las siguientes preguntas:

A) ¿Dónde aparece el fenómeno? → Sistema
B) ¿Qué cosas del exterior influyen? → Medio ambiente, tipo de sistema: abierto, cerrado, asislado, etc.
C) ¿Qué ocurre y qué cosas están involucradas? → clasificación del fenómeno: gases, líquidos, sólidos, una o varias fases, hay o no cambio de composición, de presión, de temperatura,de fase, etc.

↓

¿Hay leyes que relacionen los cambios?

↓

Clasificación y búsqueda de las leyes.

D) ¿Cuáles son los datos disponibles y las incógnitas? → ↓

Elección de las leyes que relacionan los datos con las incógnitas.

↓

¿Faltan datos?

↓

Ver si se pueden encontrar en tablas, handbooks, etc.

↓

Formular matemáticamente las leyes y ecuaciones e identificar los datos disponibles con las variables y símbolos de las ecuaciones. Uniformar las unidades.

↓

Resolución matemática.

↓

Transformar resultados matemáticos en respuestas físicas.

↓

Analizar conceptualmente los resultados usando criterios físicos y químicos. ¿Son coherentes? ¿Son absurdos?

↓

Buscar fallos y rehacer el trabajo.

**BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA**


A. Chang-"*Fisicoquímica con Aplicaciones en Sistemas Biológisos*"-CECSA-México (1986)
R.A. Alberty y F. Daniels - "*Fisicoquimica*" - CECSA- México (1984)
G. Barrow -"*Química Física para las Ciencias de la Vida*". Reverté - Barcelona (1976)
Ya. Gérnshimov y otros. "*Curso de Química Física*" – MIR, Moscú (1980)
P. W. Atkins-"*Fisicoquimica"*- Addison-Wesley Iberoamericana, México (1987)
K. E. Van Holde-"*Bioquímica Física"*-Alhambra, Madrid (1979)
M. V. Volkenshtein-"*Biofísica*" - MIR- Moscú-1985
I. Raw y W. Colli-"*Bioenergética*"-OEA-Monografia Nº 2, Serie de Química-Washington (1967)
R-D. Penzhorn-"*Fotoquímica de Gases*"--OEA-Monografía Nº 7. Serie de Química-Washington (1972)
G. Barrow, *"Química Física*", Ed. Reverté, Barcelona (1976)
W. Moore, "*Physical Chemistry*", 4th Ed., Prentice Hall Inc. New Jersey (1972)
J.G. Morris, "*A Biologist´s Physical Chemistry*", E. Arnold Ltd. London (1971)

# 2
# GASES

## ESTADOS DE LA MATERIA

Se divide a la materia imperfectamente en tres estados: liquido, sólido y gaseoso. El ***gas*** tiene una marcada sensibilidad de volumen a los cambios de presión y temperatura, y normalmente no tienen superficie límite, por lo que tienden a ocupar totalmente cualquier espacio disponible.

El ***líquido*** tampoco tiene forma definida, tomando la forma del recipiente que lo contiene, pero tiene una superficie que limita el espacio que puede ocupar. Su volumen varía poco con la presión y la temperatura. Los ***sólidos*** presentan esta última característica también, y además tienen forma propia.

Evidentemente, los líquidos tienen propiedades intermedias entre sólidos y gas. Hay sustancias que no encajan bien en ninguno de estos estados, por ejemplo los vidrios y los cristales líquidos.

Un estado adicional de la materia es el ***plasma,*** gas ionizado compuesto por iones y electrones.

## ECUACIONES DE ESTADO

Experimentalmente se encuentra que sólo un número mínimo de las propiedades de una sustancia pura pueden tomar valores arbitrarios. Los valores de las restantes propiedades vienen determinados por la naturaleza de la sustancia. Así, la relación entre la temperatura T, la presión P, el volumen V y la cantidad de moles de una sustancia, n, están relacionados por una ***"ecuación de estado"*:**

$$f(P,V,T,n) = 0 \qquad (1\text{-}1)$$

relación que permite, mediante el conocimiento de cualesquiera tres de las variables, obtener el valor de la cuarta.

En algunos casos es necesario conocer otras propiedades del sistema, por ejemplo el área y la tensión superficial en un sistema en que son importantes las interfases, o la composición si el sistema tiene más de un componente, y éstas deben incluírse en la ecuación de estado.

Es preferible expresar la función de estado en una forma que dependa de la naturaleza de la sustancia pero no de su cantidad, transformando las propiedades extensivas en intensivas, expresándolas por unidad de masa o por mol, p.ej. $v = V/n$, y entonces:

$$f(P,T,v) = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

La ecuación de estado varía de una sustancia a otra. En general, su expresión es complicada y a menudo se expresa como una serie de potencias convergente.

## COEFICIENTE DE EXPANSION TÉRMICA Y DE COMPRESIBILIDAD:

La ecuación de estado puede ponerse en la forma:

$$V = V(P,T) \qquad (2\text{-}3)$$

diferenciando:

$$dV = (\partial V/\partial P)_T dP + (\partial V/\partial T)_P dT \qquad (2\text{-}4)$$

Las derivadas parciales tienen significado físico definido y son cantidades medibles[2]. Para líquidos, estas derivadas parciales están directamente relacionadas a dos propiedades que se encuentran comúnmente en tablas:

$$\beta = \frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_P \qquad (2\text{-}5)$$

se denomina ***coeficiente de expansión térmica a presión constante***, y:

[2] Recordar que $(\partial V/\partial P)_T$ significa derivada parcial del volumen con respecto a la presión, manteniendo la temperatura constante.

$$\kappa = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial P)_T \qquad (2\text{-}6)$$

es el ***coeficiente de compresibilidad isotérmica,*** de modo que introduciéndolos a la (2-4):

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \qquad (2\text{-}7)$$

Para líquidos lejos de su punto crítico[3], tanto $\beta$ como $\kappa$ son pequeños. Entonces $\beta$ y $\kappa$ son funciones débiles de T, por lo que para cambios pequeños de T y P, se pueden considerar a ambas propiedades como constantes. Integrando (2-7) se tiene que:

$$\ln (V_2/V_1) = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \qquad (2\text{-}8)$$

**GENERALIDADES**

Las relaciones PVT, en combinación con el conocimiento de la capacidad calorífica del gas ideal[4] como función de la temperatura constituyen una relación fundamental.

Notar que las ecuaciones fundamentales termodinámicas son relaciones entre ciertos grupos de tres propiedades termodinámicas:

$f(E,S,V) = 0$

$f(G,P,T) = 0$ etc.

Por sí misma, una ecuación de estado PVT adecuada puede utilizarse para evaluar muchas propiedades importantes de sustancias puras y de mezclas, etc.

En la actualidad no existe una ecuación adecuada para todas las sustancias, pero existen algunas de aplicación limitada pero útil. Las ecuaciones de estado siguen siendo un campo activo de investigación, principalmente en tres áreas:

(i) Ecuaciones de estado altamente precisas con muchas constantes para fluidos importantes como aire, agua, amoníaco, anhidrido carbónico, hidrocarburos ligeros y fluidos criogénicos, de importante aplicación tecnológica.

(ii) Ecuaciones complejas o algoritmos para computadora para mezclas utilizadas en la industria del gas natural y del petróleo.

(iii) Ecuaciones más simples, tales como ecuaciones cúbicas, para hacer cálculos repetitivos de equilibrios de fase y funciones de desviación para diseño de procesos sin demasiado (y costoso) tiempo de computación.

Se está haciendo énfasis con electrolitos, polímeros, hidrocarburos líquidos y sustancias polares.

**DESARROLLO HISTORICO**

1662: Robert Boyle encuentra que para aire: PV = constante a T y masa constante.

1787: Ley de Charles: $\Delta V \propto \Delta T$ a P constante.

1801: Ley de Dalton de las presiones parciales: en una mezcla, cada gas se comporta como si estuviera solo ocupando el volumen total del recipiente.

1802: Verificación de la ley de Charles por Gay- Lussac:

$V = V_0( 1 + \alpha T)$, $\alpha = 1/273.16\ ^\circ C^{-1}$.

1822: Descubrimiento del estado crítico por Cagniard de Latour.

1834: Clapeyron combina las leyes de Boyle y de Charles y obtiene la ley del gas ideal: PV = RT

1863: Andrews realiza estudios del fenómeno crítico de sustancias puras y mezclas.

---

[3] Ver más adelante.

[4] V. capacidad calorífica en Termoquímica más adelante.

1873: Johanes Van der Waals efectúa su disertación en la continuidad de los estados gaseoso y líquido. Desarrolla su ecuación de estado y el principio de estados correspondientes. Desviaciones de la idealidad fueron adscriptas a los volúmenes finitos ocupados por las propias moléculas y a las fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas.

1880: Ley de Amagat. El volumen de la una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes de los gases que forman la mezcla, cada una a la presión y temperatura de la mezcla.

1901: Onnes desarrolla la ecuación virial como una relación empírica.

1901: G.N. Lewis introduce el concepto de fugacidad.

1927: Ursell desarrolla la ecuación virial usando mecánica estadística.

1940: Benedict, Webb y Rubin introducen su ecuación de estado. En sus varias modificaciones es utilizada para hidrocarburos ligeros, gases inorgánicos y sus mezclas.

1949: Redlich y Kwong desarrollan una ecuación de estado de dos parámetros mejorada.

1955: Pitzer desarrolla el factor acéntrico como un parámetro de estados correspondientes.

Se han hecho decenas de modificaciones de la ecuación de van der Waals. Las más exitosas son las de Redlich y Kwong (1949), la de Soave (1972) y la de Peng y Robinson (1976). Estas son ecuaciones cúbicas cuyos parametros son básicamente expresables en términos de propiedades críticas, pero incluyen modificaciones para temperatura y otra propiedad como el factor acéntrico o la compresibilidad crítica.

La mayoría de las modificaciones de estas ecuaciones han sido empíricas y arbitrarias con parámetros ajustables. Recientemente, sin embargo, se han aplicado teorías de mecánica estadística para ecuaciones de estado cúbicas, con cierto éxito.

El conocimiento del comportamiento de líquidos es menos cuantitativo que para gases. Se está realizando más trabajo teórico y experimental.

## GASES IDEALES

### LEY DE BOYLE-MARIOTTE

Esta ley dice que ***"si la temperatura se mantiene constante, el volumen V de un gas varía en forma inversamente proporcional a la presión P"***, es decir:

$$(P_1V_1)_T = (P_2V_2)_T = \text{cte.} \qquad (2\text{-}9)$$

donde el subíndice T indica que esta magnitud permanece constante, por lo que se denomina ***"isotérmico"*** al proceso de transformación. La representación de la ecuación anterior en un plano P-V conduce a hipérbolas equiláteras (**Figura 2-1)**.

Los gases reales no cumplen estrictamente esta ley ni las que se discutirán a continuación. Los gases que las cumplen (en general, casi todos los gases reales las cumplen aproximadamente a P = 1 atm = $1{,}01325 \times 10^5$ Pa y 0 °C) ( El ***Pascal*** : 1 Pa = 1 $N/m^2$ es la unidad SI de presión) se llaman ***"gases ideales"***.

Los gases imaginarios llamados "gases ideales" estarían constituídos por moléculas cuyo volumen es despreciable frente al ocupado por el gas en su totalidad, (lo cual se cumple en gases reales a bajas presiones) y entre las cuales no hubiese fuerzas intermoleculares de atracción o repulsión (condición que se cumple a temperaturas bastante superiores a la de licuefacción y a bajas presiones). Como es de esperar, y se observa en la práctica, los gases son tanto menos ideales cuanto mayor es la presión y menor la temperatura.

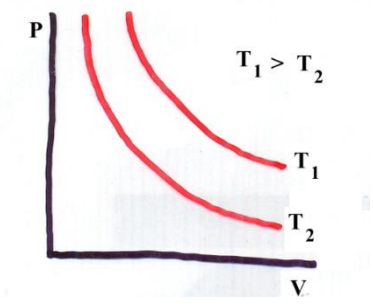



Figura 2-1: Representación de la ley de Boyle-Mariotte.

## DESVIACIONES A LA LEY DE BOYLE

Las mediciones en las que se basó la ley de Boyle eran de un alcance y precisión limitadas, por lo que actualmente se considera que en los gases reales esta ley es sólo una aproximación grosera.

La naturaleza y magnitud del error se estudia viendo la variación del producto PV en función de P. Si se cumpliera estrictamente la ley de Boyle, la representación gráfica de lo anterior debería ser una recta horizontal. En la **figura 2-2** puede verse que esto no es así. Las isotermas para nitrógeno, hidrógeno y anhídrido carbónico se han trazado tomado como unidad el valor de PV a 101,325 kPa (1 atm) de presión. Se eligió la temperatura de 40 °C (313,16 K) para el anhídrido carbónico, porque por debajo de los 31 °C (304,16 K) se licúa. Puede notarse que la desviación es tal, que por ejemplo para el nitrógeno a 101.325 kPa (1000 atm) el producto PV es casi el doble que el valor de referencia. Sin embargo, a presiones bajas esas desviaciones no son importantes, por ejemplo, entre 101,325 kPa y 1013,25 kPa (1 y 10 atm), se puede usar la ley de Boyle con un error del 5 % o menos para la mayoría de los gases, siendo el error tanto mayor cuanto más fácilmente licuable sea el gas. Un examen de la **figura 2-2** indica que el hidrógeno presenta una curva siempre creciente, lo que indicaría que, junto con el helio y el neón, que tienen el mismo tipo de curva, son menos compresibles que un gas ideal (a una misma presión, su volumen es mayor que el de uno ideal), mientras que los otros gases presentan un mínimo. Inicialmente se creyó que ésto era característico de esos gases, pero se comprobó que la forma de la curva depende de la temperatura y de la facilidad de licuación de los gases. Así, si se baja la temperatura de los gases difícilmente licuables, como el hidrógeno, la isoterma PV = *f*(P) tendrá un mínimo, y si se sube la temperatura de un gas fácilmente licuable, como el anhidrido carbónico, su isoterma perderá el mínimo. Esto puede observarse en la **figura 2-3**, en que se graficaron diferentes isotermas para nitrógeno, donde se ve claramente el cambio de forma de la curva al elevarse la temperatura. Se han obtenido familias de isotermas similares para otros gases.

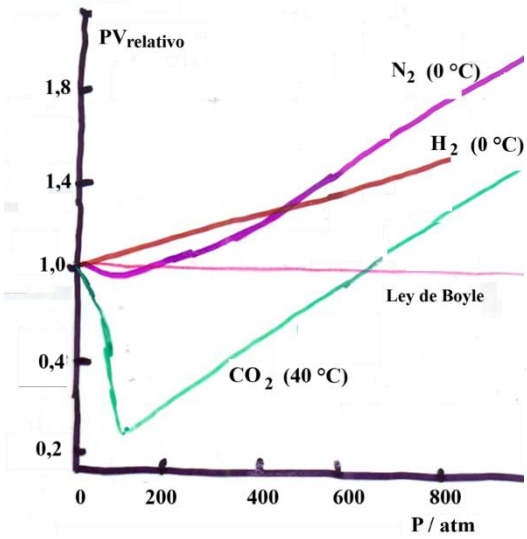



Figura 2-2 Variación del producto PV con la presión para diversos gases.

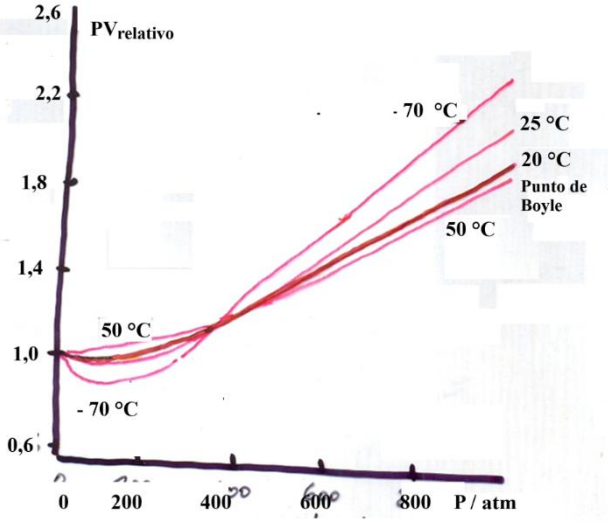



Figura 2-3: Variación del pro ducto PV conla presión para nitrógeno en función de la temperatura.

Puede verse que a medida que aumenta la temperatura disminuye la profundidad del mínimo y su posición se corre hacia presiones menores. A una cierta temperatura, cuando el mínimo cae sobre el eje PV=1, la curva permanece horizontal durante un intervalo apreciable de presiones, y por consiguiente a esa temperatura se cumple la ley de Boyle. Esta temperatura se llama por eso ***"punto de Boyle"***. El hidrógeno y el helio tienen puntos de Boyle muy bajos (-165 °C= 108,16K y -240 °C = 33,16 K, respectivamente) pero para el nitrógeno y otros gases es más elevado. En general, cuanto más fácilmente licuable sea un gas, más alto será su punto de Boyle. Corrientemente se ve que las desviaciones a la ley de Boyle son pequeñas a presiones bajas, especialmente si las temperaturas son relativamente elevadas.

## LEY DE CHARLES O DE GAY-LUSSAC

En su forma más simple esta ley dice: ***"a presión constante, el volumen de un gas se dilata la misma fracción de su volumen a 0 °C por cada grado de aumento de temperatura".*** Así, si $V_0$ es el volumen de una determinada masa de gas a 0 °C y $V_t$ es el volumen a la temperatura t, entonces:

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha.t \rightarrow V_t = V_0(1 + \alpha.t) \qquad (2\text{-}10)$$

donde $\alpha$ es el coeficiente de dilatación cúbica, que deberá ser el mismo para todos los gases. En realidad, esta ecuación no se cumple exactamente, pero para temperaturas relativamente elevadas y presiones bajas, es decir, cuando los gases tienden a un comportamiento relativamente ideal, los valores de $\alpha$ tienden a un valor constante y común a todos los gases, que en la escala centígrada tiene el valor límite:

$$\alpha = 0{,}0036609\ °C^{-1} = \frac{1}{273{,}16\ °C} \qquad (2\text{-}11)$$

Si se representa V en función de t a P constante, se obtiene una línea recta (Figura 2-4). Cuando se aumenta la presión, la curva está más achatada, pero siempre corta al eje de las temperaturas en el mismo punto, -273,16 °C, valor para el cual V = 0. En realidad, sería nulo el volumen existente entre las moléculas, pero esto no sucede porque antes de llegar a esa temperatura los gases se licúan y luego se solidifican, por lo que dejan de obedecer a las leyes de los gases.

La temperatura de -273,16 °C se toma como ***cero absoluto de temperatura***, definiéndose la escala absoluta de temperaturas, o escala Kelvin, que se indica con T.

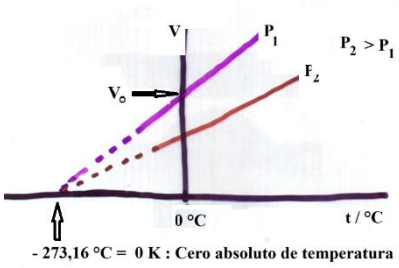



Figura 2-4: Representación de la Ley de Gay-Lussac.

Para pasar de la temperatura en grados centígrados a grados Kelvin (que se indica con K), se aplica la fórmula:

$$T\ (K) = t\ (°C) + 273{,}16 \qquad (2\text{-}12)$$

Otra manera de expresar la ley de Gay-Lussac es:

$$(V_1/T_1)_P = (V_2/T_2)_P = cte \qquad (2\text{-}13)$$

es decir: ***"El volumen de una determinada cantidad de gas varía en proporción directa a la temperatura, si la presión permanece constante"***.

## DESVIACIONES A LA LEY DE GAY-LUSSAC

Según la ley de Gay-Lussac, los coeficientes de dilatación cúbica de todos los gases deben ser iguales e independientes de la presión. Se sabe que esto no es cierto y que a presiones elevadas aparecen desviaciones apreciables, como las que se muestran en la **figura 2-5**. Como en la ley de Boyle, los gases que más se desvían del comportamiento ideal son los más licuables. Sin embargo, a presiones bajas, se aproximan todos a las mismas cifras. Por extrapolación a P=0 se estimó el coeficiente de dilatación de los gases en el valor dado en (2-11).

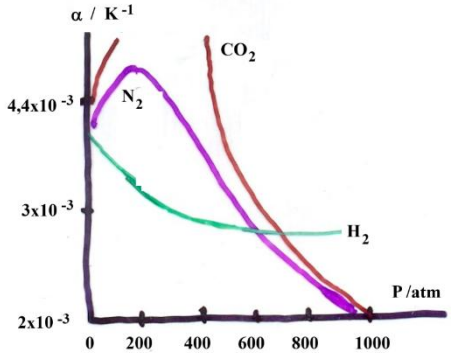



Figura 2-5: Variación del coeficiente de dilatación de diversos gases con la presión (temperatura de 0 a 100 °C).

## LEY COMPLETA DE LOS GASES

Combinando las leyes de Gay-Lussac y de Boyle, se puede llegar a una ecuación que proporcione una relación

entre el volumen, la temperatura y la presión de un estado inicial de una determinada masa de gas y los correspondientes valores de estas variables en otro estado cualquiera.

Si $P_o$, $V_o$ y $T_o$ son las variables del sistema en el estado inicial, y P. V y T las mismas en el estado final, puede hacerse una transformación que permita relacionar las dos leyes mencionadas. Primero se procede a comprimir el gas hasta que la presión tenga el valor P, manteniendo la temperatura constante e igual a $T_o$, con lo que se llega a un volumen V', (Figura 2.6) con lo que:

$$P_oV_o = PV'$$

ahora, dejando la presión constante e igual a P, se varía la temperatura hasta que el volumen sea V:

$$V'/T_o = V/T$$

eliminando V' de ambas ecuaciones se obtiene la ***"ley completa de los gases"***:

$$\frac{P_oV_o}{T_o} = \frac{PV}{T} \qquad (2\text{-}14)$$

cuya validez está limitada por las mismas causas que limitan a las leyes de partida.

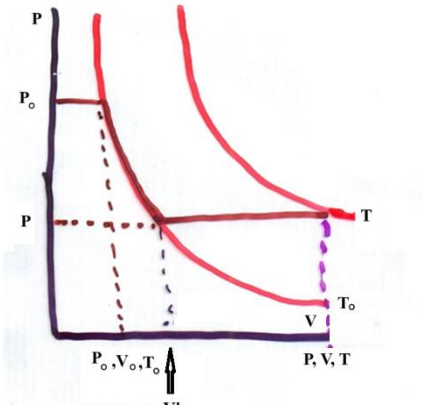



Figura 2.6: Determinación de la ley completa de los gases.

## HIPOTESIS DE AVOGADRO

Esta hipótesis afirma que el mismo volumen de distintos gases, a igual presión y temperatura, contienen siempre el mismo número de moléculas.

En particular, un mol de cualquier sustancia (un mol = cantidad de la sustancia que tiene un peso en gramos igual a su peso molecular) contiene un número $N_A$ de moléculas, que se llama ***"número de Avogadro"***, y a veces también ***"número de Loschmidt"*** (y se lo indica L), por ser este físico austríaco el primero que determinó su valor, en 1865. El número de Avogadro es:

$$N_A = 6{,}022045 \times 10^{23}\ mol^{-1} \qquad (2\text{-}15)$$

Además, el volumen de un mol de cualquier gas, a presión y temperatura normales (101,325 kPa y 273,16 K, 1 atm y 0°C ) es $v_0$ = 22,414 L (0.022414 $m^3$).

De ahora en más, se usará V para indicar el volumen total de un gas, y *v* para el volumen de un mol.

## DESVIACIONES A LA LEY DE AVOGADRO

Esta ley dice que el volumen de un gas es independiente de la naturaleza del mismo. Se ha determinado el volumen molar en condiciones normales de diversos gases, obteniéndose los siguientes datos:

| Gas | $v_0$ ($m^3 \times 10^3$) |
|---|---|
| $H_2$ | 2,2425 |
| $N_2$ | 2,2402 |
| $O_2$ | 2,2394 |
| $CO_2$ | 2,2264 |
| $NH_3$ | 2,2084 |
| $CH_3Cl$ | 2,1879 |

Se ve que el volumen molar varía con cada gas, dándose las mayores desviaciones en los gases más licuables.

A presiones bajas, sin embargo, disminuyen estas desviaciones. Corrigiéndolas, la concordancia de la ley de Avogadro es tan buena que permite hallar pesos moleculares exactos para una serie de gases a partir de sus medidas de densidad.

## LEY GENERAL DE LOS GASES

Si se pone la ley completa de los gases en la forma:

$$PV = \frac{n.v_0 P_o T}{T_o} \qquad (2\text{-}16)$$

donde n es el número de moles, evidentemente, siendo $v_o$ una constante independiente de la naturaleza del gas y $P_o$ y $T_o$ dos constantes fijadas arbitrariamente ( 101,325 kPa y 273,16 K), puede sustituírselas por una única constante que será independiente de la naturaleza del gas y que se denomina ***"constante universal de los gases"*** y se indica con R:

$$PV = nRT \; ; \qquad R = \frac{v_o P_o}{T_o} \qquad (2\text{-}17)$$

La constante universal de los gases vale:

R = 0,08205 L.atm/mol.K = 82,05 $cm^3$.atm/mol.K = 8,3137 L.kPa/mol.K = 8,314x$10^7$ erg/mol.K = 8,314 J/mol.K = 1,9872 cal/mol.K.

NOTA: una caloría es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua un grado centigrado, de 15 a 16 °C.

## LEY DE DALTON O DE LAS PRESIONES PARCIALES

Esta ley dice que ***si se tiene en un recipiente una mezcla de varios gases, la presión total será igual a la suma de las presiones parciales de los distintos gases***. La presión parcial de un gas i, $P_i$, es igual a la presión que ejercería ese gas si estuviera solo en el recipiente que contiene a la mezcla, a la misma temperatura:

$$P_{total} = \sum_i P_i \qquad (2\text{-}18)$$

Se llama fracción molar de una sustancia i, $x_i$, al número de moles de dicha sustancia presentes en una mezcla, dividido por el número de moles totales presentes en la mezcla, tomando en cuenta a todos los componentes:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (2\text{-}19)$$

Es evidente que $\sum x_i = 1$. Se puede comprobar, multiplicando y dividiendo por RT/*v*, que la fracción en presión en mezclas de gases es igual a la fracción molar:

$$x_i = \frac{P_i}{\sum P_j} = \frac{P_i}{P_{tot.}} \qquad (2\text{-}20)$$

Se puede tratar a una mezcla de gases ideales como si estuviera compuesta por un solo tipo de moléculas, en todo cálculo en el que se utilicen las leyes de gases ideales.

Es posible comprobar que la presión parcial no es una ficción, sino que representa un fenómeno real. Se lo puede probar usando paredes semipermeables, que dejan pasar selectivamente a uno de los gases de una mezcla a su través, siendo completamente impermeables a los otros. Por ejemplo, las láminas de paladio o platino a temperatura elevada son permeables al gas hidrógeno, pero no lo son con otros gases. Puede medirse la presión parcial del hidrógeno en una mezcla gaseosa caliente, si se introduce dentro de la misma un recipiente cerrado y vacío, construido en platino o paladio. Si luego de un tiempo se mide la presión que se establece dentro del recipiente, ésta resulta (si el $H_2$ se puede considerar ideal) igual a la presión parcial del hidrógeno, pues éste difundió al interior hasta que su presión es igual a la presión parcial en la mezcla (Figura 2.7).

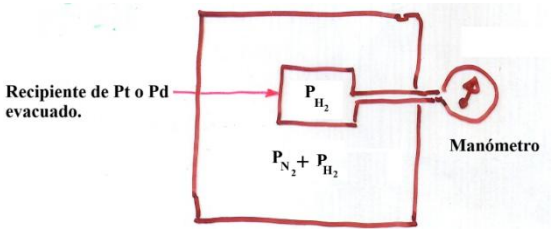



Figura 2.7: Verificación de la ley de Dalton.

La presión parcial del oxígeno en la atmósfera es aproximadamente 0,2 atm, y el contenido de oxígeno es del 20 % en volumen. El cuerpo humano funciona mejor si ésta es la presión parcial de oxígeno en todas las circunstancias. Por eso, la composición del aire debe ser modificada en los tubos cuando un buzo se sumerge. Por ejemplo, a una profundidad en que la presión total es de 4 atm, el contenido de oxígeno del aire debe ser reducido al 5 % en volumen a fin de mantener la misma presión parcial. A mayor profundidad, el contenido de oxígeno debe reducirse aún más. No puede ser reemplazado por nitrógeno, porque cuando su presión parcial pasa de 1 atm, se disuelve en cantidad suficiente en la sangre para producir una narcosis nitrogénica, cuyos síntomas son similares a los de una borrachera. Por eso se suele usar helio para diluir el oxígeno en los tubos para buceo de profundidad.

## LEY DE LOS VOLUMENES ADITIVOS O DE AMAGAT

Expresa que el ***volumen total de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes parciales de cada uno de los constituyentes de la mezcla, cada uno medido a la presión y temperatura de la mezcla,*** es decir:

$$V_{total} = \Sigma V_i \qquad (2\text{-}21)$$

donde $V_i$ es el volumen parcial del gas i, medido a la presión total de la mezcla y a la misma temperatura. Puede demostrarse fácilmente que:

$$V_i = x_i . V_{tot.} \qquad (2\text{-}22)$$

Esta ley es válida, con buena concordancia, para mezclas de gases reales.

## LEY DE GRAHAM O DE LA EFUSION

Se denomina ***efusión*** al pasaje de un gas desde una región de mayor presión hacia otra de menor presión, cuando lo hace a través de orificios tan pequeños que el pasaje se hace molécula a molécula (por ejemplo, a través de una placa de poros muy finos).

La velocidad de efusión es el número de moles o de moléculas que pasan por unidad de tiempo, y es difícil de medir directamente. Graham comprobó que, en una mezcla de dos gases, a y b, la velocidad de efusión de uno de ellos ($v_a$) con respecto a la del otro ($v_b$) viene dada por:

$$\frac{v_a}{v_b} = \left(\frac{\delta_b}{\delta_a}\right)^{1/2} = \left(\frac{M_b}{M_a}\right)^{1/2} \qquad (2\text{-}23)$$

donde $\delta_i$ y $M_i$ son la densidad y masa molar del gas i.

La efusión es la razón por la cual un globo lleno de hidrógeno se desinfla mucho más rápido que uno lleno de aire. La fuga de gas del interior del globo, en que la presión es mayor que en el exterior, se hace por los poros de la goma, que permiten el escape de las moléculas individuales de gas.

## VISCOSIDAD DE LOS GASES

Para que un gas fluya a través de un orificio o un tubo, debe aplicársele una fuerza que venza al frotamiento interno del mismo gas, es decir, a su viscosidad.

Si los planos de la **Figura 2-8** son dos capas de un gas que se mueven a distinta velocidad, la fuerza necesaria para hacer que la capa superior se mueva a la velocidad $v_o + \Delta v$, cuando la inferior lo hace a velocidad $v_o$, es:

$$f = \eta \frac{A.\Delta v}{l} \qquad (2\text{-}24)$$

donde A es el área de la capa, *l* la distancia de separación entre capas y η el coeficiente de viscosidad, definido como la fuerza necesaria para arrastrar una capa de área unitaria (1 $m^2$) a una velocidad 1 m/s más rápido que otra capa situada a 1 m de la primera. La unidad antigua (cgs) es el poise (1 p = 1 dina.s/$cm^2$), usándose el centipoise (1 cp = 0,01 p) como

submúltiplo. La unidad internacional es el Pa.s (Pascal.segundo), que vale 1 Pa.s = 1 $kgm^{-1}s^{-1}$ = 1 $Nm^{-2}s$, siendo la equivalencia 1 p = 0,1 Pa.s.

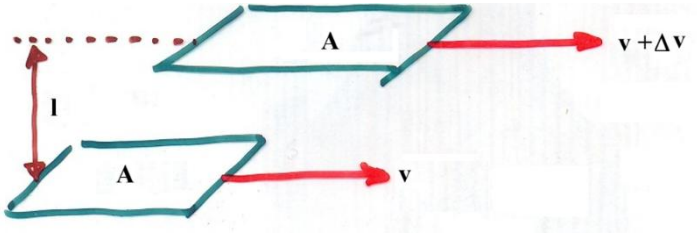



Figura 2-8: explicación de la definición del coeficiente de viscosidad.

Denominando velocidad de flujo al volumen de gas que pasa por un tubo de longitud L y radio interno r en un segundo, por la ley de Poiseuille se tiene:

$$\text{velocidad de flujo} = \frac{\pi(P_i - P_f)\, r^4}{8\eta L} \qquad (2\text{-}25)$$

donde $P_i$ y $P_f$ son la presión inicial y final del gas.

## CONDENSACION DE LOS GASES Y ESTADO CRITICO

El primer estudio cuantitativo de la condensación de gases fue realizado por Andrews con anhidrido carbónico en 1869. Midió el volumen de una dada cantidad de gas en función de la presión a diferentes temperaturas, obteniendo una serie de isotermas como las de la **Figura 2-9**. A temperaturas elevadas, las curvas son aproximadamente hiperbólicas y obedecen a la ley de Boyle. A medida que disminuye la temperatura, las desviaciones se vuelven evidentes y a la temperatura $T_c$ aparece un punto de inflexión a tangente horizontal, a un volumen $v_c$ y presión $P_c$. En ese punto, el gas pasa a ser líquido sin una transición visible.

A temperaturas inferiores a $T_c$, se llega a un punto en que la isoterma se hace horizontal y coexisten gas y líquido, manteniéndose la presión constante. Cuando todo el gas se transformó en líquido, se produce un gran aumento de presión con pequeñas disminuciones de volumen. El punto definido con $P_c$, $T_c$ y $v_c$ se llama ***"punto crítico"***, y los parámetros termodinámicos indicados son la presión, temperatura y volumen (molar) críticos. A temperaturas mayores que la crítica es imposible licuar un gas. Los valores de $P_c$, $T_c$ y $v_c$ son caracteristicos de cada sustancia.

La zona en que coexisten las dos fases se llama zona del vapor saturado, y la presión en la parte horizontal de la isoterma es la presión de vapor de la sustancia a esa temperatura.

El fenómeno de condensación y la existencia de una temperatura crítica son consecuencias directas del comportamiento no ideal de los gases.

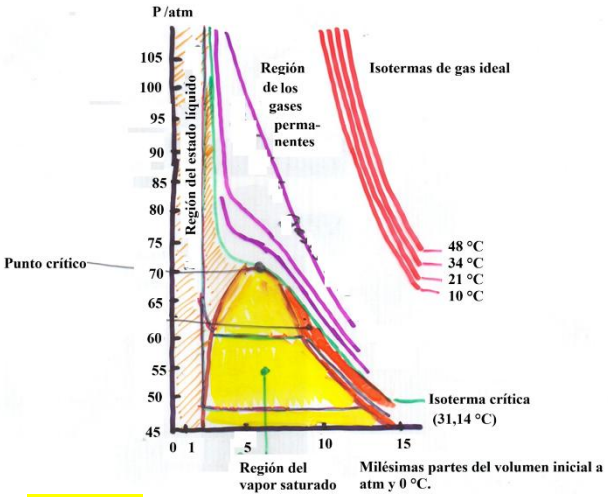



Figura 2-9: Diagrama P-*v* del anhidrido carbónico.

La **Tabla 2-I** muestra valores de las constantes críticas para diferentes sustancias.

**Tabla 2-I**

Constantes críticas de algunas sustancias

| Sustancia | $P_c$ (MPa) | $\mathbf{v}_c.10^6$ ($m^3.mol^{-1}$) | $T_c$ (K) |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 3,394 | 90,0 | 126,1 |
| $O_2$ | 5,036 | 74,4 | 153,4 |
| CO | 3,546 | 90,0 | 134,0 |
| $CO_2$ | 7,397 | 95,7 | 304,3 |
| $CCl_4$ | 4,560 | 275,8 | 556,2 |
| $NH_3$ | 11,298 | 72,4 | 405,2 |
| $H_2O$ | 22,058 | 45,0 | 647,2 |
| $CH_4$ | 4,620 | 98,8 | 190,2 |
| Ar | 4,864 | 77,1 | 150,7 |
| $H_2$ | 1,297 | 65,0 | 33,3 |
| He | 0,229 | 57,6 | 5,3 |
| n-$C_5H_{12}$ | 3,344 | 310,2 | 470,3 |
| $CH_3OH$ | 7,954 | 117,7 | 513,1 |
| $C_6H_6$ | 4,853 | 256,4 | 561,6 |

## ECUACION DE ESTADO DE LOS GASES IDEALES Y TEMPERATURA ABSOLUTA - TEORIA CINETICO MOLECULAR

Hagamos ahora una serie de hipótesis, que constituyen la base de la ***teoría cinético molecular***:

(i) Todo volumen macroscópico de gas está constituido por un gran número de moléculas.
(ii) Las moléculas están separadas entre si por distancias comparativamente grandes.
(iii) Las moléculas no ejercen fuerzas entre sí, excepto cuando chocan, por lo que cuando se mueven libremente lo hacen en línea recta.
(iv) Los choques de las moléculas entre sí y con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos. Las paredes del recipiente se pueden considerar perfectamente lisas y consecuentemente no hay cambio de velocidad tangencial en un choque contra las paredes.
(v) En ausencia de fuerzas externas, las moléculas están distribuidas uniformemente por todo el recipiente.
(vi) Todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables.

Supongamos un recipiente cúbico de arista $l$.(Figura 2-10) Una molécula se mueve a velocidad $v_x$ entre las paredes A y B. Cuando choca con una pared, su cantidad de movimiento cambia en:

$$\Delta(mv) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x \qquad (2\text{-}26)$$

Por otro lado, en 1 s ocurren sobre esta pared:

$$\frac{\text{numero de choques}}{\text{segundo}} = v_x/2l \qquad (2\text{-}27)$$

ya que para que ocurran dos choques sucesivos debe recorrer la distancia $2l$. La fuerza que aplica la molécula sobre la pared es:

$$f = ma = m\Delta v/\Delta t = \Delta(mv)/\Delta t = 2mv_x\, v_x/2l = mv_x^2/l \qquad (2\text{-}28)$$

por otro lado, si hay N moléculas en el recipiente, y

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2,$$

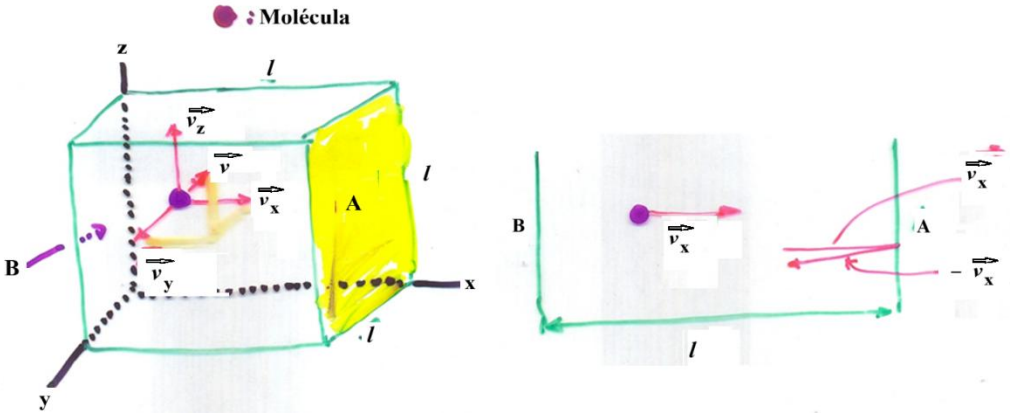



Figura 2-10: El modelo cinético-molecularb de un gas ideal.

ya que las velocidades en las tres direcciones, en promedio, son iguales, por lo que $v_x^2 = v^2/3$, entonces, la fuerza que ejercen las N moléculas en la cara B es:

$$F = (1/3)Nmv^2/l \qquad (2\text{-}29)$$

dividiendo por $l^2$ para tener la presión:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3}Nmv^2/l^3 \qquad (2\text{-}30)$$

o

$PV = Nmv^2/3$ y dividiendo por N y multiplicando por $N_A$:

$$Pv = N_A mv^2/3 = RT \text{ (por comparación con } Pv = RT) \qquad (2\text{-}31)$$

o sea:

$$N_A\left(\frac{2}{3}\frac{mv^2}{2}\right) = RT \qquad (2\text{-}32)$$

pero $mv^2/2$ es la energía cinética molecular, por lo que

$$\frac{3RT}{2N_A} = \frac{3}{2}kT = \text{energía cinética por molécula} \qquad (2\text{-}33)$$

Donde $k = R/N_A = 1{,}35805\text{x}10^{-16}$ erg/K $= 1{,}35805\text{x}10^{-23}$ J/K, se conoce como ***"constante de Boltzmann"***[5] y es una constante universal.

En consecuencia con la ecuación (2-33), ***la temperatura T es una medida de la energía cinética molecular promedio.*** Este es un importante hallazgo, que transforma el concepto sensorial difícilmente definible de temperatura a un concepto inequívoco con sentido físico objetivo. Por esta razón, el movimiento molecular al azar recibe el nombre de ***movimiento térmico.*** Es importante recordar que la teoría cinético-molecular es una teoría estadística que se refiere a grandes números de moléculas, de modo que no tiene sentido hablar de la temperatura de una sola molécula.

Por otro lado, como la velocidad está igualmente repartida en las tres direcciones (x, y, z), entonces

$$\varepsilon c_x = \varepsilon c_y = \varepsilon c_z = \frac{1}{2}kT \qquad (2\text{-}34)$$

es decir, la energía cinética por cada grado de libertad es kT/2. Entonces puede extenderse el concepto de T, considerándolo una medida de toda la energía almacenada en las moléculas de un sistema.

## ECUACIONES DE ESTADO DE GASES REALES

Ya en el siglo XIX se sabía que los gases reales no siguen estrictamente las leyes de los gases ideales. Analizando las razones de la desviación de comportamiento de los gases reales con respecto a los ideales, Johannes D.

[5] También notado como $k_B$.

van der Waals[6] concluyó en 1873 que había dos causas:
(a) la presión real a la cual están sujetas las moléculas de los gases no es la externa, sino la suma de la externa más las atracciones intermoleculares, que tienden a unir a las moléculas. En la época de van der Waals, no había ni la más remota idea de la naturaleza de estas atracciones[7]. Entonces, la presión efectiva sobre un gas es:

$P_{ef} = P_{ext}$ + atracciones intermoleculares (2-35)

(b) El volumen disponible para variar con la presión y la temperatura es el volumen de vacío que hay entre las moléculas, pero una vez que las moléculas están todas juntas, no puede seguir contrayéndose el sistema, de modo que el volumen efectivo es:

$V_{ef} = V_{total}$ - Volumen de las moléculas (covolumen *b*) (2-36)

Van der Waals postuló que la presión y volumen efectivos cumplen con la ley de gases ideales:

$P_{ef}V_{ef} = RT$ (2-37)

**Atracciones intermoleculares**

Cuando dos moléculas están a cierta distancia, ejercen entre ellas fuerzas de atracción de tipo eléctrico, que dependen de la distribución de carga, polarizabilidad, etc., y tienen expresiones muy complicadas para tratarlas cuantitativamente en este curso. Además, en la época de van der Waals, no se tenía ni idea de qué las causaba. Actualmente, son pasibles de tratamiento detallado. La forma es la de la figura 2-11.

Cuando las moléculas se acercan lo suficiente, se superponen las capas electrónicas y aparecen grandes fuerzas repulsivas originadas en el principio de exclusión de Pauli. En general, el modelo puede tratarse como si las moléculas fueran esferas duras elásticas que se atraen a distancias medias y se rechazan a muy cortas distancias.

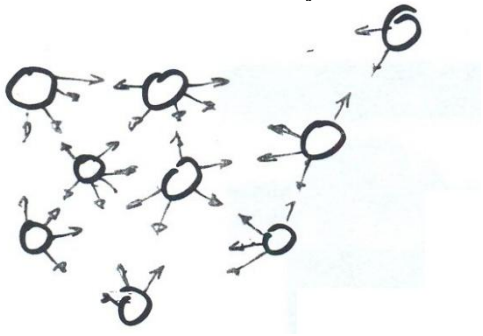


Figura 2-11: Atracción mutua de las moléculas de un gas.

Van der Waals dedujo que, como cada molécula ejerce su fuerza de atracción con las vecinas y es atraída por ellas, la fuerza de atracción, que se suma a la presión ejercida externamente, debe ser proporcional a $n^{*2} = (N/V)^2$ = número de moléculas por unidad de volumen:

$\Delta P = \alpha n^{*2} = \alpha(N/V)^2 = \alpha N_A^2 n^2/V^2 = \alpha N_A^2/v^2 = a/v^2$ (2-38)

o sea:

$$P_{ef} = P + \Delta P = P + \frac{a}{v^2} \qquad (2\text{-}39)$$

**Volumen excluido**

Si las moléculas son esferas duras de diámetro d, la distancia mínima entre centros de dos moléculas es d. El centro de cada molécula está excluido del de la otra por una esfera de radio d, llamada ***"esfera de exclusión"*** **(v. fig. 2-12)**, de volumen $4\pi d^3/3$.

[6] Se suele pronunciar mal el nombre, como si fuera inglés. Él era neerlandés, por lo que la pronunciación es parecida a la alemana y con notación castellana suena: *Iojanes fan der Vaals.*
[7] Actualmente se conoce su naturaleza y se puede calcular, Tiene tres componentes y el conjunto se conoce como "fuerzas de van der Waals".

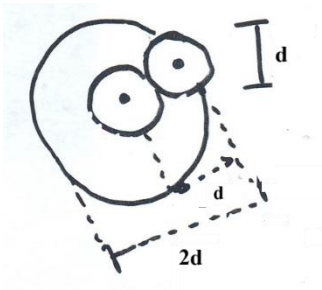



Figura 2-12: volúmen excluido para dos moléculas.

Para no contar dos veces cada molécula, debe dividirse por dos el covolumen de cada par de moleculas, de modo que para un número de Avogadro de moléculas, el covolumen o volumen excluido, que no puede contraerse, es:

$$b = (N_A/2)4\pi d^3/3 = 2N_A\pi d^3/3 = 4N_A[4\pi(d/2)^3/3] \qquad (2\text{-}40)$$

donde el término entre corchetes es el volumen real de una molécula. Consecuentemente:

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT \qquad (2\text{-}41)$$

que es la ecuación de van der Waals par un mol de gas.

Las constantes *a* y *b* son típicas de cada gas y se obtienen experimentalmente comparando las isotermas reales con las calculadas (V. **Tabla 2-II)**. Puede verse que de *b* se puede estimar el diámetro molecular de una molécula gaseosa, con la ec. (2-40). Por ejemplo, para He, $b = 23.4\text{x}10^{-3}$ $m^3kmol^{-1}$, por lo que $d \approx 2.6\text{x}10^{-10}$ m = 0,26 nm.

Puede verse que cuando *v* o T crecen, los términos correctivos se hacen despreciables y la ecuación de van der Waals tiende a la de los gases ideales. La relación P*v*T para esta ecuación es la de la **fig. 2-13**.

Tabla 2-II
Constantes de Van der Waals

| Gas | *a* ($L^2$.atm/mol) | *b* (L/mol) | Gas | *a* ($L^2$.atm/mol) | *b* (L/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,2444 | 0,02661 | $CH_4$ | 2,253 | 0,04278 |
| He | 0,03412 | 0,02370 | $C_2H_6$ | 5,489 | 0,06380 |
| $N_2$ | 1,390 | 0,03913 | $C_3H_8$ | 9,664 | 0,08445 |
| $O_2$ | 1,360 | 0,03183 | n-$C_4H_{10}$ | 14,47 | 0,1226 |
| $Cl_2$ | 6,493 | 0,05622 | iso-$C_4H_{10}$ | 12,87 | 0,1142 |
| NO | 1,340 | 0,02789 | n-$C_5H_{12}$ | 19,01 | 0,1460 |
| $NO_2$ | 5,284 | 0,04424 | CO | 1,485 | 0,03985 |
| $H_2O$ | 5,464 | 0,03049 | $CO_2$ | 3,592 | 0,0426 |

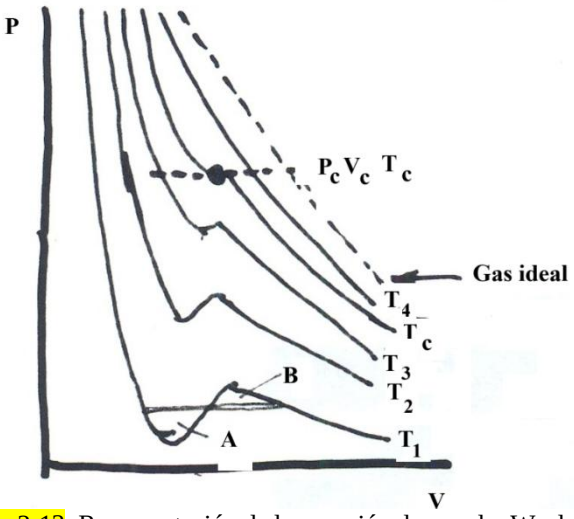


Figura 2-13: Representación de la ecuación de van der Waals.

Se nota que si bien la ecuación de van der Waals es de primer orden con respecto a P y T, es de tercero con respecto a *v*, de modo que para cada valor de T y P, habrá tres valores de *v* que satisfacen la ecuación.

Encima del punto crítico, una es real y las otras dos son imaginarias, en el punto crítico, las tres son reales y coincidentes, y debajo del punto crítico, las tres son reales y distintas. Puede demostrarse que la recta que representa los estados de equilibrio en la zona bifásica es la que deja iguales áreas arriba y debajo (A + B = 0). La zona A representa un estado metaestable, el líquido sobrecalentado, y la B otro, el vapor sobresaturado. Un estado ***metaestable*** es uno que termodinámicamente no es estable, no debería existir, pero que en ciertas condiciones aparece, porque para transformarse en el estado estable debe proporcionársele una cierta cantidad de energía que no está disponible en ese momento.

## ECUACION VIRIAL

Es una forma útil de ecuación de estado para gases reales:

$$Pv = A + B/v + C/v^2 + ... \qquad (2\text{-}42)$$

en que A, B, C,... son funciones de T y se denominan ***"coeficientes del virial"***. Generalmente, la deducción teórica de la ecuación de estado, basada en alguna ley de fuerza entre las moléculas de un gas, conduce a una ecuación de la forma virial. Para un gas ideal, es evidente que A = RT, B=C=...=0.

Escribiendo la ecuación de van der Waals en la forma virial:

$$[(P + a/v^2)(v - b) = RT]v = (Pv + a/v)(v - b) = vRT \qquad (2\text{-}43)$$

$$Pv = \frac{RTv}{(v - b)} - a/v = RT(1 - b/v)^{-1} - a/v \qquad (2\text{-}44)$$

pero

$$(1 - b/v)^{-1} = 1 + b/v + (b/v)^2 + ... \qquad (2\text{-}45)$$

por el teorema del binomio, por lo que:

$$Pv = RT + (RTb\text{-}a)/v + RTb^2/v^2 + ... \qquad (2\text{-}46)$$

y consecuentemente, para un gas de van der Waals:

$$A = RT \quad B = RTb - a \quad C = RTb^2 \quad \text{etc} \qquad (2\text{-}47)$$

## MEZCLAS DE GASES

El valor de una ecuación de estado de gases se incrementa si se puede aplicar a mezclas de gases. Esto puede lograrse al expresar los parámetros de la mezcla en función de la composición y los parámetros de los componentes puros. Para la ecuación de van der Waals, las ***"reglas de combinación"*** o ***"mezclado"*** propuestas por Lorentz (1881) y Berthelot (1898) son:

– –

$$\sqrt{a} = \Sigma x_i \sqrt{a_i} \qquad b = \Sigma x_i b_i \qquad (2\text{-}48)$$

Otra forma de atacar el problema es evaluar los parámetros de la mezcla a partir de las propiedades críticas con las mismas ecuaciones que son aplicables a sustancias puras. Utilizar propiedades pseudocríticas, de las cuales las más simples son los promedios ponderados en fracción molar:

$$P_{pc} = \Sigma x_i P_{ci} \quad T_{pc} = \Sigma x_i T_{ci} \quad v_{pc} = \Sigma x_i v_{ci} \qquad (2\text{-}49)$$

ya que prácticamente no existen datos experimentales de propiedades críticas de mezclas.

## LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES, CONSTANTES CRITICAS Y ECUACION DE VAN DER WAALS.

Puede verse que en el punto crítico, la ecuación de van der Waals predice un punto de inflexión a tangente horizontal, es decir, que en dicho punto:

$$(\partial P/\partial v)_T = 0 \quad \text{y} \quad (\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0 \qquad (2\text{-}50)$$

Aplicando a la ecuación de van der Waals, previo despejar P:

$$P_c = \frac{RT_c}{(v_c - b)} - a/v_c^2 \qquad (2\text{-}51)$$

$$(\partial P/\partial v)_T = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \qquad (2\text{-}52)$$

$$(\partial^2 P/\partial v^2)_T = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \qquad (2\text{-}53)$$

Resolviendo las dos ecuaciones últimas con respecto a $v_c$ y $T_c$, y luego introduciendo los resultados en la ecuación original, se obtiene:

$$\frac{(2\text{-}52)}{(2\text{-}53)} = \frac{(v_c - b)}{2} = \frac{v_c}{3}$$

$$\rightarrow \; b = v_c/3 \qquad (2\text{-}54)$$

y sustituyendo en (2-51):

$$a = 9RT_c v_c/8 \qquad (2\text{-}55)$$

y además:

$$R = \frac{8a}{27T_c b} \qquad (2\text{-}56)$$

Otra forma de exponer estos resultados es:

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \qquad (2\text{-}57)$$

$$P_c = a/27b^2$$

Estas ecuaciones se usan para determinar los valores de *a* y *b* de un gas dado en función de los valores de sus constantes críticas, determinadas experimentalmente. Como hay tres ecuaciones para dos incógnitas (*a* y *b*), el sistema es sobredeterminado. Cuando se ponen los valores experimentales de $P_c$, $v_c$ y $T_c$ en las tres ecuaciones, no se obtienen valores únicos de *a* y *b*. Como $v_c$ es más difícil de medir con precisión, se suelen usar la temperatura y presión críticas para determinar los valores de *a* y *b*. En todo caso, en rigor, *a* y *b* no son estrictamente constantes, y varian ligeramente de valor según la región del plano P*v* en que se esté.

Nótese que:

$$P_c v_c/RT_c = 3/8 = 0{,}375 \qquad (2\text{-}58)$$

mientras que para un gas ideal es 1. Pueden verse valores experimentales en la Tabla 2-III.

Tabla 2-III

Valores experimentales de la relación entre los parámetros críticos

| Sustancia | $P_c v_c/RT_c$ |
|---|---|
| Gas ideal | 1 |
| Gas de v.d.W. | 0.375 |
| He | 0.327 |
| $H_2$ | 0.306 |
| $O_2$ | 0.292 |
| $CO_2$ | 0.277 |
| $H_2O$ | 0.233 |
| Hg | 0.909 |

Si se formula la ecuación de van der Waals en función de la presión, volumen y temperatura reducidos:

$$P_R = P/P_c \; ; \; v_R = v/v_c \; ; \; T_R = T/T_c \qquad (2\text{-}59)$$

queda una ecuación que no depende en forma explícita de las características del gas:

$$(P_R + 3/v_R^2)(3v_R - 1) = 8T_R \qquad (2\text{-}60)$$

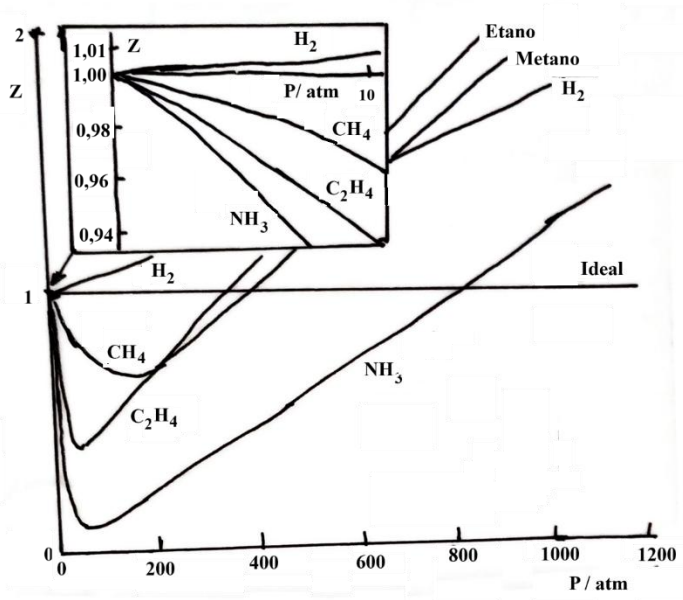
Esta ecuación se llama ***"Ecuación de van der Waals reducida"***, y dio origen a la ***ley de estados correspondientes***. Dos sustancias se consideran en estados correspondientes si son iguales sus $P_R$, $T_R$ y $v_R$.

**PRINCIPIO DE ESTADOS CORRESPONDIENTES**

La desviación del volumen de un gas, $v$, con respecto al predicho con la ley de los gases ideales, $v^*$, puede expresarse como:

$$v/v^* = v/(RT/P) = Pv/RT = Z \qquad (2\text{-}61)$$

donde Z se llama ***"factor de compresibilidad"***. Si se grafica Z para distintos gases en función de la presión, se tiene la **Figura 2-14**.



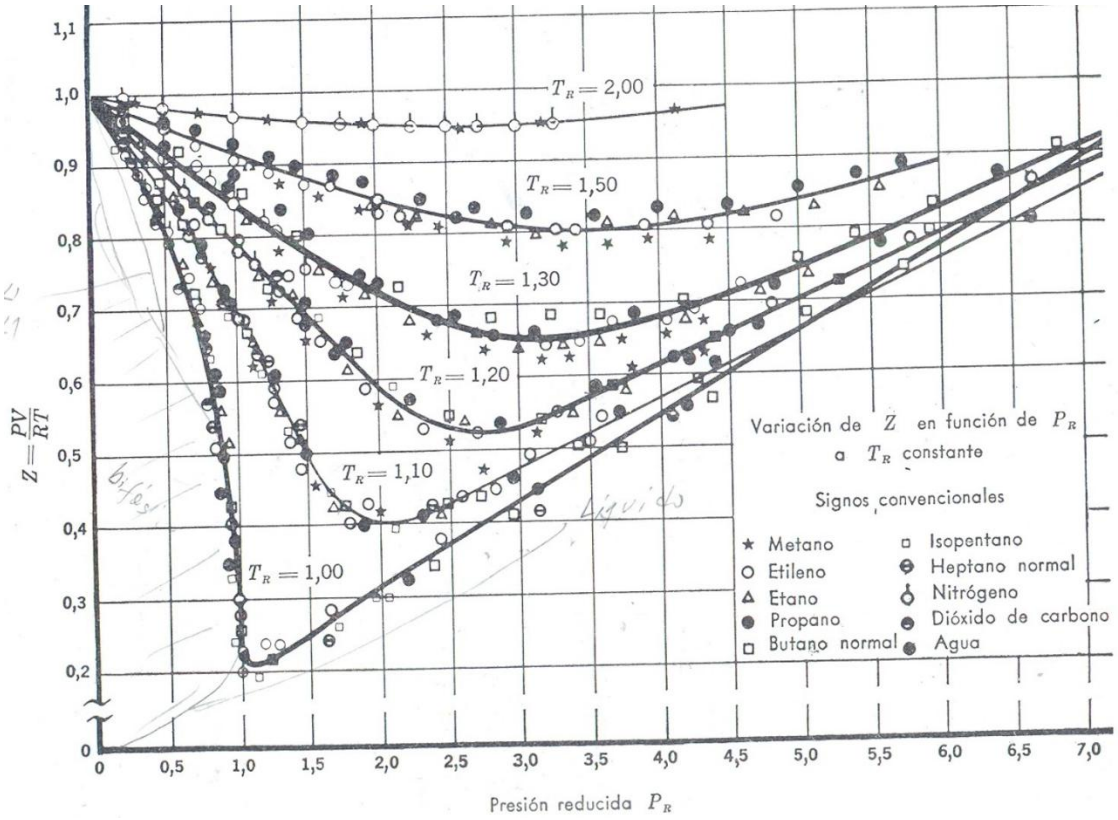



Figura 2-14: arriba; Factr de compresibilidad para diferentes gases en función de la presión a temperatura ambiente. Abajo: Factor de compresibilidad para diferentes gases en función de la presión reducida a diferentes temperaturas reducidas (Goug -Jen Su, *Ind.Eng. Chem.* 38, 803 (1946)

Nótese que a medida que $P \rightarrow 0$, $Z \rightarrow 1$. Esto es de esperar ya que el postulado del comportamiento de gases ideales se cumple a bajas presiones.

Notar también que las desviaciones de la idealidad aumentan al aproximarse el gas a la región de condensación.

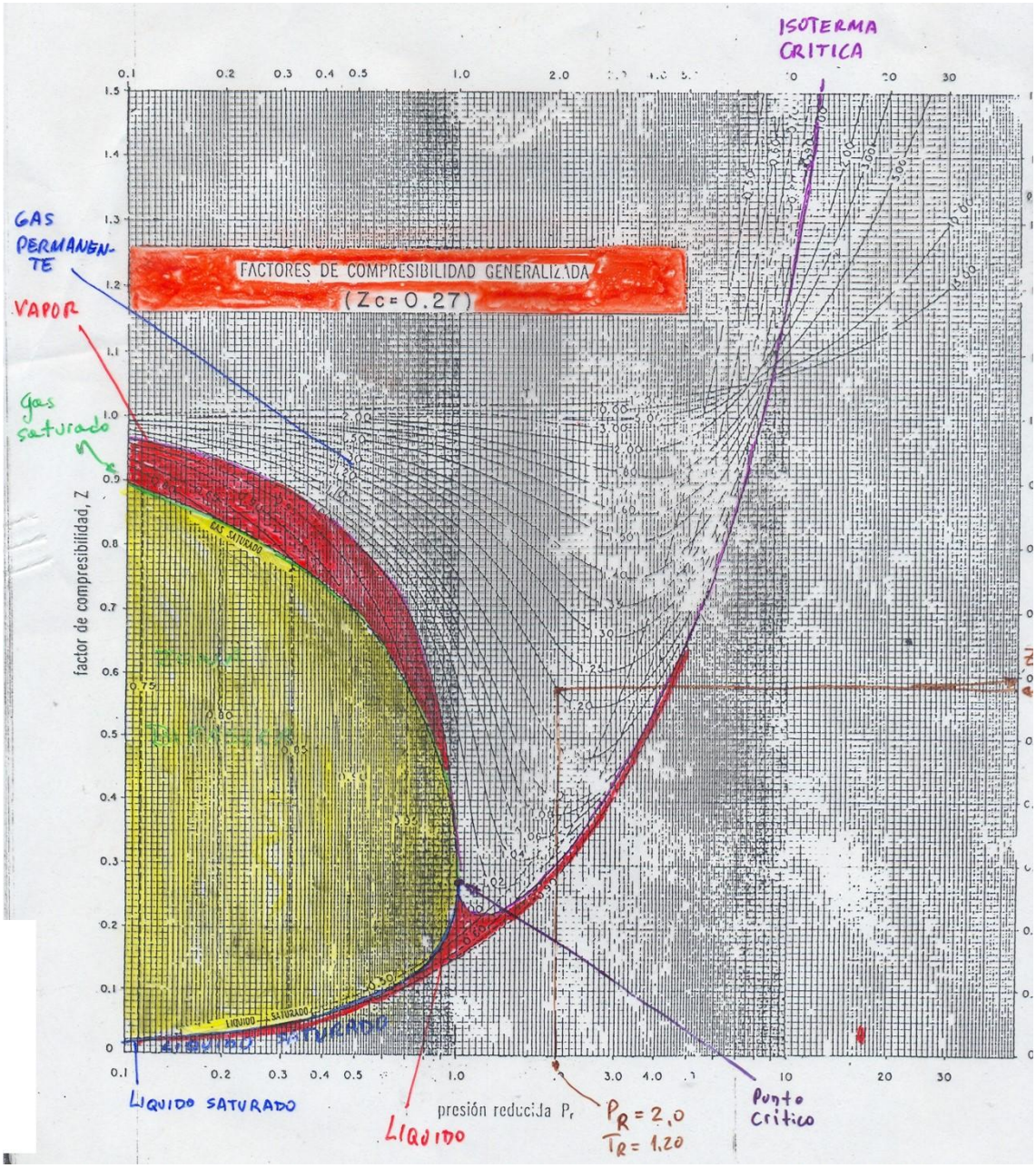



Figura 2-15: Carta generalizada de compresibilidad agua mostrando las diferentes regiones..

La correspondencia entre la desviación de la idealidad y la proximidad a la región de condensación sugiere la posibilidad de correlacionar el comportamiento de todos los gases al considerar no la P y T reales sino las reducidas. Graficando $Z = Z(P_R,T_R)$ se obtiene la ***"carta generalizada del factor de compresibilidad"*** **(fig. 2-15)**

Dentro del error experimental, todos los datos coinciden en esta gráfica generalizada. Lo anterior condujo al principio de los estados correspondientes: ***"Todos los gases, cuando se comparan a la misma presión y temperatura reducidas, tienen el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían el mismo grado de la idealidad"***.

Este concepto es de gran importancia práctica porque permite la correlación aproximada de factores de compresibilidad y otros datos termodinámicos en gráficas que son válidas para todos los gases, requiriéndose sólo los valores de $P_c$ y $T_c$.

La gráfica generalizada de factores de compresibilidad no debe usarse como sustituto de valores experimentales de P*v*T, salvo que estos últimos no estén disponibles, y en todo caso, deben considerarse como una buena aproximación, solamente.

De la definición del factor de compresibilidad se ve que:

$$Pv = ZRT \quad v = V/n \qquad (2\text{-}62)$$

Conociendo la presión y temperatura es inmediato hallar Z y de allí calcular el volumen con la ecuación anterior. Es más complejo hallar la presión conociendo el volumen y la temperatura. Puesto que:

$$P = ZRT/v \rightarrow P_R = P/P_c = \frac{zRT}{vP_c} = \text{constante}.Z \qquad (2\text{-}63)$$

que es la ecuación de una recta que pasa por el origen y tiene pendiente $RT/vP_c$. Se traza esta recta, y donde corta a la isoterma con la corresponiente $T_R$, se tiene la $P_R$ del gas.

Las **Figuras 2-16 y 2-17** muestran la gráfica de compresibilidad del agua, indicando la región de saturación y algunas isotermas. Aunque el comportamiento del agua difiere en algunos detalles del de otras sustancias, las características generales de estas figuras son representativas de muchos materiales. Las características típicas de los diagramas de compresibilidad incluyen a) un área relativamente pequeña ocupada por la región de dos fases, b) un cambio pronunciado de curvatura en la isoterma crítica (374,136 °C en la **figura 2-16)**, c) un achatamiento gradual de las isotermas supercríticas a presiones moderadas al aumentar la temperatura, y d) un aumento de pendiente (en el sentido algebraico) al aumentar la temperatura de las isotermas a presión cero. Una característica de todos los diagramas de compresibilidad es la tendencia hacia la linearidad de las isotermas a bajas presiones mostrada con mayor claridad en la **Figura 2-17**. Este comportamiento sugiere que, a presiones bajas, serían suficientes como ecuaciones de estado empíricas, polinomios simples de Z en función de P que contengan sólo unos pocos términos.

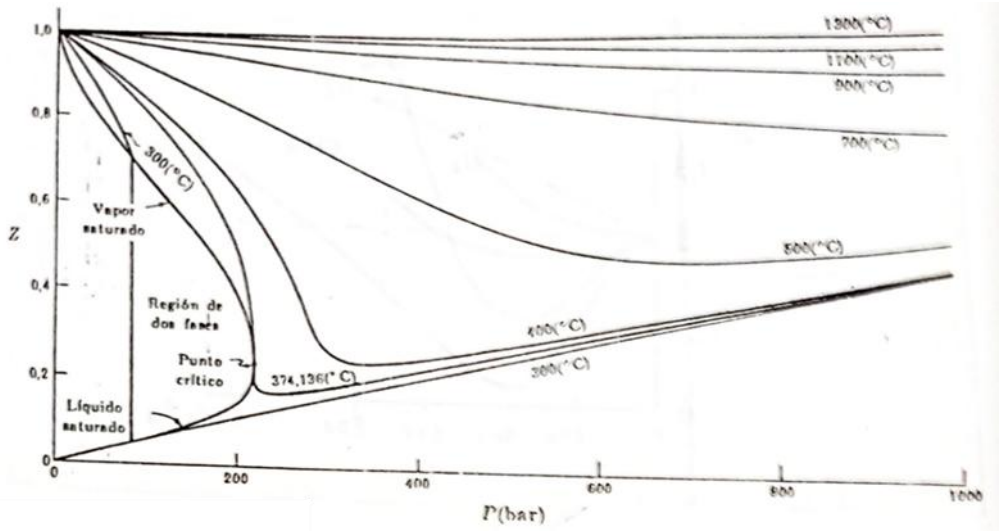



Figura 2-16 Gráfica de compresibilidad del agua

## DETERMINACION DE MASAS MOLARES

Para fines analíticos, a veces es necesario obtener la masa molar, M, de sustancias gaseosas o volátiles, y para ello se puede hacer uso de las leyes de los gases ideales ya vistas. Puesto que la densidad de un vapor o gas se usa normalmente para ver por qué factor debe multiplicarse la formula mínima de un compuesto para obtener el verdadero valor de la masa molar, no se necesita gran exactitud, y por consiguiente no hacen falta mayores correcciones. La ecuación usada normalmente es:

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT \rightarrow M = \frac{wRT}{PV} = \delta\frac{RT}{P} \qquad (2\text{-}64)$$

donde w es el peso de gas y δ su densidad. Para la determinación exacta de la masa molar, es conveniente utilizar el método de las densidades límites de Berthelot, que hace uso del hecho de que las leyes de gases ideales son estrictamente correctas a muy bajas presiones. Se grafica $M = wRT/VP$ o $\delta/P = M/RT$ vs. P y se extrapola a presión nula la relación hallada, que es prácticamente lineal. La ordenada en el origen es el valor verdadero de M o de M/RT. En la **Figura 2-17** puede verse este procedimiento para HBr gaseoso, obteniéndose M = 81 g/mol.

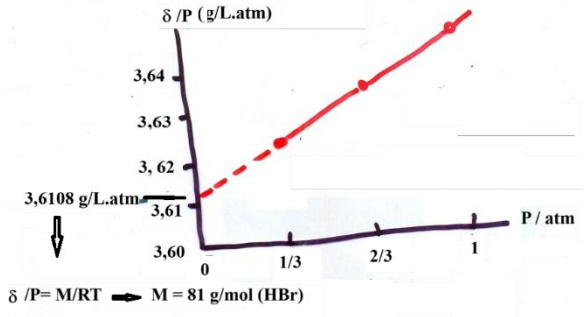



Figura 2-17: Determinación del peso molecular del HBr gaseoso.

**DENSIDADES DE VAPOR ANORMALES: ASOCIACIONES Y DISOCIACIONES, MEZCLAS DE GASES.**

Cuando se determina la masa molar de una mezcla de gases (ya sea que se trate de una mezcla de gases independientes, como el aire, o del resultado de la asociación o disociación de moléculas del gas original), se obtiene una masa molar promedio ponderado, en el que el factor de peso es la fracción molar de cada uno de los gases componentes:

$$\langle M \rangle = \Sigma x_i . M_i \qquad (2\text{-}65)$$

lo que puede ser fácilmente demostrado aplicando las leyes vistas hasta ahora para gases ideales. Por ejemplo, el tetróxido de dinitrógeno, $N_2O_4$, tiene una masa molar de 92, pero a 60 °C y 1 atm. presenta una masa molar de 60, medida con densidad de vapor. La explicación es que el gas está parcialmente disociado a temperaturas mayores que 21 °C, en $NO_2$. Definimos el grado de disociación $\alpha$ como:

$$\alpha = \frac{\text{número de moléculas disociadas}}{\text{número original de moléculas}} \qquad (2\text{-}66)$$

Para hallar $\alpha$ se analiza la ecuación de disociación. Así, en el caso del $N_2O_4$ se tiene:

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

| | | |
|---|---|---|
| número de moles antes de iniciarse la disociación | n | 0 |
| número de moles al llegar al equilibrio | n(1-α) | 2nα |

por lo que el número de moles totales es:

$$n_t = n(1-\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha)$$

y la presión medida es $P = n(1+\alpha)RT/V$ mientras que si no hubiera habido disociación, sería $P_o = nRT/V$. Consecuentemente:

$$P/P_o = 1 + \alpha$$

Nótese que este fenómeno es detectable sólo si al producirse la reacción cambie el número de moles totales. Por ejemplo, la reacción en estado gaseoso:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

es indetectable midiendo presiones o densidades, porque el número de moles totales permanece inalterado.

# 3
# TERMODINAMICA

## INTRODUCCION

La termodinámica nació en el siglo XIX con el estudio de máquinas térmicas para la conversión de energia térmica en mecánica. En 1900 estaba firmemente establecida y resultó de tal generalidad que, aunque en sus comienzos se había restringido a la ingeniería térmica, ahora se aplica a todos los procesos en los que hay intercambio de calor y trabajo, y aún en procesos en los cuales este intercambio no es evidente, como procesos químicos y biológicos, la informática y la cosmología. Forma la base de cualquier ciencia de la naturaleza.

- Es una teoría lógica, autocontenida y completa.
- Es independiente de mecanismos, tales como los empleados en teorías de estructura y cinética.
- No requiere de matemáticas muy complejas.
- Es una ciencia de inmenso valor práctico.

La clase de resultados que se pueden obtener de la termodinámica se puede resumir en:

i) En base a la primera ley o principio, se pueden establecer relaciones entre calor y trabajo en procesos físicos o químicos, y estas relaciones no están restringidas a sistemas en equilibrio.

ii) En base a la unión del primer y segundo principios, pueden realizarse predicciones acerca del efecto de cambios de las condiciones externas, como presión P, temperatura T y composición, de una gran veriedad de sistemas fisicoquímicos. Estas explicaciones están limitadas a sistemas en equilibrio.

La termodinámica no dice nada sobre la velocidad con que se alcanza el equilibrio, sino que solamente predice que cuando el equilibrio se alcance (lo cual puede tardar una eternidad) se cumplirán ciertas condiciones.

## ENFOQUES DE LA TERMODINAMICA

La termodinámica intenta describir y correlacionar las propiedades directamente observables de las sustancias: el volumen de un gas, la dilatación de un alambre, el equilibrio en una reacción química. Todas estas propiedades son magnitudes ***macroscópicas***. Esto hace que en principio, las deducciones termodinámicas sean independientes de la estructura microscópica (que aquí se entiende como la estructura a nivel atómico y molecular). Este es el enfoque ***macroscópico*** de la termodinámica, y toda ella puede construírse sobre la base de este concepto.

Sin embargo, también puede deducirse la termodinámica sobre la base de la estructura ***microscópica*** de la materia, y este es un enfoque mucho más útil para el químico y el biólogo. Puesto que las leyes de la termodinámica son muy exactas en sistemas compuestos de muchas partículas, se concluye que, cuando el enfoque es microscópico, debemos usar un criterio ***estadístico***. No se consideran detalladamente todas y cada una de las moléculas por separado, sino que se aplican consideraciones estadísticas para determinar la distribución de grandes conjuntos de moléculas que constituyen una porción macroscópica de la materia. Esto permite calcular propiedades termodinámicas *"ab initio"* de sustancias, lo que es imposible por medio de la termodinámica macroscópica, a partir de razonamientos clásicos y cuánticos. Además, produce un enriquecimiento debido a la comprensión más profunda del significado de las diversas funciones calculadas.

Los cimientos de la termodinámica se basan en tres hechos de experiencia común:

1) Los cuerpos están en equilibrio entre ellos sólo cuando tienen el mismo nivel de *"temperatura"*, lo que da el concepto de temperatura, indicada genéricamente como $\theta$.
2) La imposibilidad de un movimiento perpetuo que produzca trabajo, lo que da el concepto de energía.
3) La imposibilidad de invertir en su totalidad cualquier proceso natural, dando el concepto de entropía.

## SISTEMA TERMODINAMICO

Un sistema termodinámico es la porción del universo elegida para su estudio. Está rodeado de un ***entorno, alrededores o medio ambiente***. El conjunto del sistema más su medio ambiente forma el ***universo***. El sistema está separado de su medio ambiente por una frontera o límite, real o imaginario.

Un sistema se dice ***aislado*** si a través de la frontera no puede intercambiar materia ni energía con su medio ambiente.

Si puede intercambiar energía, pero no materia, es un sistema ***cerrado***, y si la materia puede cruzar el límite, es un sistema ***abierto***. El sistema que no puede intercambiar calor con su medio ambiente se dice ***adiabático***, y una frontera que no deja pasar calor se llama adiabática, y en caso contrario, ***diatérmica***. La frontera puede ser fija o móvil.

## ESTADO DE UN SISTEMA

El estado de un sistema queda determinado por los valores de ciertas magnitudes medibles experimentalmente, llamadas propiedades o variables de estado: temperatura T, presión P, volumen V, composición, etc.

Las propiedades pueden ser ***extensivas***, y entonces dependen de la masa del sistema. Ejemplos son la masa, el volumen, la energía total, etc.

Las ***propiedades intensivas*** no dependen de la masa del sistema: densidad, volumen específico, P, T, índice de refracción, etc. Cuando una propiedad extensiva se refiere a la unidad de masa del sistema, se transforma en intensiva:

ej, el volumen específico, la energía por mol, etc. En general, se suelen representar con mayúsculas las propiedades extensivas y con minúsculas las intensivas, ej. V = volumen del sistema (extensiva) y *v* = volumen molar o volumen específico (intensiva).

Consideremos un sistema cerrado que consiste en una fase única de un solo compuesto en estado de equilibrio. Para tales sistemas, usualmente se encuentra que la especificación de cualquiera dos propidades intensivas determina los valores de las demás, es decir:

$$I_j = f(I_1,I_2) \quad (y= 3,4,5,...) \qquad (3\text{-}1)$$

p.ej., si tenemos agua con viscosidad $\eta = 0.506$ cp $= 5.06 \times 10^{-4}$ Pa.s y el índice de refracción es 1.328, entonces T = 50 °C, densidad = 0.988 g/cc= 9.88 $x10^2$ kg/$m^3$.

Lo anterior es también válido para sistemas formados por mezclas, excepto que para especificar una mezcla homogénea es necesario especificar su composición química. Si hay q sustancias puras presentes en un sistema, la composición puede expresarse en términos de q-1 fracciones molares $x_i$, ya que:

$$\Sigma x_i = 1 \qquad (3\text{-}2)$$

Entonces:

$$I_j = f(I_1,I_2,x_1,x_2,...x_{q-1}) \qquad (3\text{-}3)$$

Estas consideraciones se aplican a cada fase del sistema.

En el caso de las propiedades extensivas, es evidente que la selección de solo propiedades intensivas es insuficiente para determinar el estado de una sustancia pura. Una propiedad extensiva de una sustancia pura es usualmente determinada escogiendo tres de sus propiedades (una de las cuales es por conveniencia, la cantidad total de masa del sistama (kg o moles) y el resto dos propiedades intensivas. P. ej., para una sustancia pura,

$$E_j = n.f(I_1,I_2) \qquad (3\text{-}4)$$

donde n puede ser la masa o el número total de moles del sistema. Para una mezcla, es necesario también expresar su composición.

Notar sin embargo que la termodinámica no proporciona un criterio con respecto al mínimo número de variables requerido para fijar el estado de un sistema.

## PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINAMICA

La termodinámica se basa en cuatro principios, que con un alarde de imaginación creativa fueron definidos *"principios 1, 2 y 3 de la termodinámica"*. Posteriormente se vio que se había omitido un principio fundamental, que estaba implícito en los anteriores, y que se llamó ***"principio cero"***, pues debía ser enunciado antes que el 1. El principio cero dice: ***"cuando dos cuerpos cualesquiera están en equilibrio térmico con un tercero, también lo están entre sí"***

Esta parece una verdad de Perogrullo, pero no es obvia ni inmediata. El hecho de que dos cuerpos A y B estén en equilibrio con un tercero no implica necesariamente que lo estén entre sí. Por ejemplo, cuando una barra de Zn y una de Cu se sumergen en una solución acuosa de sulfato de Zn, ambas barras alcanzan el equilibrio con la solución, pero no lo están entre sí, como se prueba fácilmente al conectarlas con un conductor: se produce una corriente eléctrica entre ambas barras (Figura 3-1).

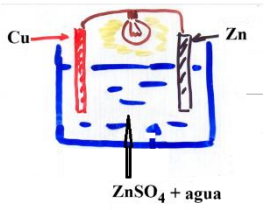



Figura 3-1: Una pila de Zn/$ZnSO_4$ Acuo/Cu

Como los otros principios de la termodinámica, el cero no puede deducirse ni demostrarse a partir de otras leyes físicas, porque si no, no sería un principio, sino la consecuencia de otros principios.

Entre otras cosas, el principio cero hace posible la termometría.

## EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Cuando en un sistema la temperatura es la misma en todas partes, se dice que esta en ***equilibrio térmico***. Cuando no hay movimientos macroscópicos o en masa, contracciones, expansiones, etc., se dice que está en ***equilibrio***

***mecánico***. Si el sistema no sufre además transformaciones químicas, se dice que está en ***equilibrio químico***. Cuando todas estas condiciones se cumplen simultáneamente, está en ***equilibrio termodinámico***.

A menos que se especifique de otro modo, el ***"estado"*** de un sistema implica un estado de equilibrio termodinámico.

Como estamos tratando con sistemas con gran número de moléculas en estado de equilibrio, desde el punto de vista estadístico, significa que debe obtenerse la distribución de energías y ubicaciones más probable, ya que no es lógico que un estado de equilibrio sea un estado improbable.

## PROCESOS O TRANSFORMACIONES

Cuando cambian las propiedades de un sistema, ocurre un proceso o transformación de estado. Si el proceso se realiza de tal forma que en cada instante el sistema difiere sólo infinitesimalmente del equilibrio, el proceso se denimina ***"cuasistático"***, y se aproxima a una sucesión de estados de equilibrio. En el límite, este proceso cuasiestático se aproxima a un ***proceso termodinámicamente reversible***, y su sentido puede invertirse mediante un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema. Si el proceso no puede invertirse con un cambio infinitesimal de las condiciones, se dice que es ***irreversible***.

Si el cambio ocurre sin que varíe la temperatura del sistema, se llama ***isotérmico***, si V = cte., ***isocoro o isostérico***, si P = cte, es ***isobárico***, y si no hay intercambio de calor con el exterior, ***adiabático***.

## CALOR

El calor (**q**) es la energía que cede o toma un sistema como consecuencia de diferencias de temperatura. Se midió inicialmente en calorías, siendo 1 cal. el calor necesario para elevar la temperatura de 1 g de agua, de 14,5 a 15,5 °C (La cantidad varía con la temperatura). El equivalente mecánico del calor es:

$$1\ cal = 4{,}1858\ J \qquad \text{(J: Joule)} \qquad (3\text{-}5)$$

Sin embargo, para independizar la definición de las propiedades de una sustancia en particular, se definió la caloría internacional:

$$1\ cal\ (IT) = 1\ W.h/860 = 3600\ J/860 = 4{,}1860\ J \qquad (3\text{-}6)$$

El coeficiente 860 se eligió para que la caloría internacional concordara lo más posible con el valor experimental.

Actualmente, los valores se expresan directamente en J. Se considera que q es positivo si es absorbido por el sistema y negativo si es emitido por él. Esta definición es totalmente arbitraria y convencional.

El calor es un modo de transferencia de energía. Consecuentemente, el calor ganado por un sistema debe ser perdido por el medio ambiente, y viceversa.

## TRABAJO

El trabajo (**w**[8]) se define como cualquier otro intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores, diferente del calor. Puede deberse a cambios de volumen contra una presión externa, a cambios de área de una superficie debidos a una tensión superficial, trabajo eléctrico, etc.

El trabajo también se considera positivo cuando es realizado por el medio ambiente contra el sistema, y negativo si el sistema lo realiza contra el medio ambiente. Esta definición es de la IUPAC (1970). Antiguamente se utilizaba la inversa, y aún se usa en muchos textos. Este es un resabio del origen ingenieril de la termodinámica***. NOTA: cuando use un texto de termodinámica, verifique si usa la convención actual o la antigua, para evitar gruesos errores.***

Siempre que los cambios se lleven a cabo en cuasiequilibrio y sin fricción, el trabajo se expresa habitualmente como

$$d'w = - f.dx \qquad (3\text{-}7)$$

o como

$$d'w = - \Sigma f_i dx_i \qquad (3\text{-}8)$$

donde f y x son fuerzas y desplazamientos generalizados. La diferencial d' indica que el valor de w dependerá tanto del estado inicial y final, como del camino elegido para realizar la transformación[9].

---

[8] Del inglés *work*.

[9] Esta notación (d') no es común y la adoptamos aquí para evitar confusiones. En otros textos se da por

Algunos ejemplos son:

i) cambio de volumen dV contra una presión externa P:

$$d'w = -PdV \qquad (3\text{-}9)$$

ii) por un cambio de su área interfasial[10], dA, es

$$d'w = \sigma dA \qquad (3\text{-}10)$$

donde σ es la tensión superficial.

iii) por un flujo de dQ culombios de electricidad contra un campo eléctrico E, es

$$d'w = -EdQ \qquad (3\text{-}11)$$

Todas las formas de trabajo son intercambiables.

## ENERGIA INTERNA

La energía interna (**E ó U**) es la energía contenida dentro del sistema a nivel molecular. En química se consideran normalmente sólo aquellos tipos de energía que pueden modificarse mediante procesos químicos, por lo que, por ejemplo, las energías puestas en juego para mantener unidas las partículas que forman el núcleo atómico no se tienen en cuenta. La energía interna se forma de las contribuciones de la energía de traslación de las moléculas, de vibración de los enlaces, de rotación molecular, de la distribución de los electrones en los niveles energéticos atómicos y moleculares y de las interacciones entre moléculas.

La energía interna tiene además una propiedad especial: el cambio de energía interna al pasar de un estado a *a* otro *b*, *no depende del camino por el cual se realiza la transformación*, es decir:

$$\Delta E_{(a \rightarrow b)} = E_b - E_a \qquad (3\text{-}12)$$

V. Figura 3.2.

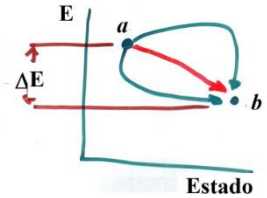



Figura 3.2: El cambio de energía interna no depende del camino recorrido sino de los estados inicial y final.

Las funciones de este tipo, el valor de cuyo cambio no depende del camino recorrido sino solamente de los estados inicial y final, se llaman ***"Funciones de Estado"***, y se representan con letras mayúsculas.

El hecho de que E sea una función de estado implica que es función de P y T, que también lo son, es decir:

$$E = f(P, T) \qquad (3\text{-}13)$$

por lo que:

$$dE = (\partial E/\partial T)_P dT + (\partial E/\partial P)_T dP \qquad (3\text{-}14)$$

de donde se desprende una relación fundamental, basada en las propiedades de derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial (\partial E/\partial T)_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial (\partial E/\partial P)_T}{\partial T}\right)_P \qquad (3\text{-}15)$$

Tanto la energía interna como el calor y el trabajo son propiedades extensivas, por lo que se las suele transformar en intensivas refiriéndolas a un mol de la sustancia que constituye el sistema.

Joule determinó, mediante un experimento que lleva su nombre, que para ***gases ideales***, la energia interna no depende del volumen ni de la presión, siempre que la temperatura permanezca constante:

---

sobreentendido y se omite la tilde.

[10] Aquí usamos interfase, interfasial, como límite entre fases. Algunos autores usan interface, interfacial, como límite entre caras (*face* en inglés). Es un tema controversial.

$(\partial E/\partial V)_T = 0$ y $(\partial E/\partial P)_T = 0$ (3-16)

Es decir***, para gases ideales, E es una función exclusivamente de la temperatura***.

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Es fundamentalmente el principio de conservación de la energía, y dice que ***"en todo proceso químico o físico, la suma del calor y el trabajo producidos o absorbidos (con sus signos) por el sistema es igual a la variación de energía interna del mismo"***

De acuerdo con las convenciones de signos dadas anteriormente:

$$\Delta E = q + w \qquad (3\text{-}17)$$

(si se adopta la convención de signos antigua, queda $\Delta E = q - w$).

Obsérvese que, en una transformación cíclica, en la cual se vuelve al estado inicial, como en la **Figura 3-3**:

$$\oint_a^a dE = 0 \qquad (4\text{-}18)$$

es decir, después de recorrer todo el proceso, el sistema termina con la misma energía interna que tenia al principio. En este caso, el trabajo realizado es igual al calor absorbido:

$$w = -q \qquad (3\text{-}19)$$

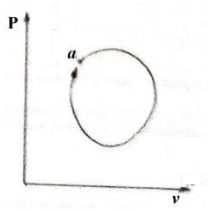



Figura 3-3: Representación de una transformación cíclica en el plano P*v*.

Esta ecuación es una forma de expresar la imposibilidad de un movimiento perpetuo de primera especie (es decir, la producción de un tipo determinado de energía sin consumir a la vez otro tipo de energía en cantidad equivalente). Siempre que un sistema no experimente ningún cambio en su contenido energético, es imposible producir trabajo sin extraer energía en forma de calor desde una fuente exterior al sistema.

Produciendo una variación infinitesimal de energía interna:

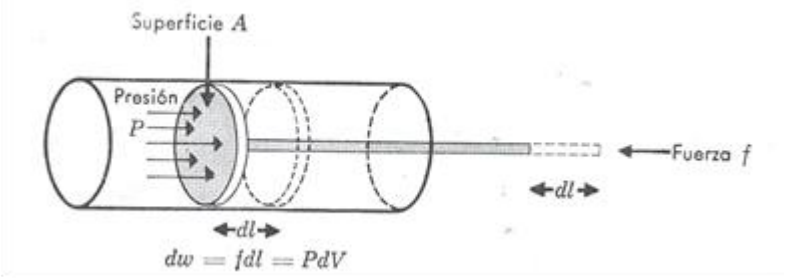
$$dE = d'q + d'w \qquad (3\text{-}20)$$

donde d indica diferencial exacta y d' una diferencial inexacta o imperfecta, ya que q y w no son funciones de estado y por consiguiente sus valores dependen del camino recorrido por el fenómeno estudiado. Sin embargo, su diferencia $\Delta E$ es una función de estado, por lo que es evidente que q y w están relacionados. El calor y el trabajo no son propiedades termodinámicas del sistema, sino que representan meramente formas de intercambio de energía entre el sistema y su medio ambiente, variando sus valores respectivos según la forma en que se realiza dicho intercambio.

## TRABAJO EN UN CAMBIO DE VOLUMEN

Supongamos un cilindro de sección A, que encierra un gas a presión P igual a la externa. Mediante una disminución infinitesimal de la P externa o un aumento infinitesimal de la presión interna, el pistón se corre una distancia d*l* (Figura 3.4). Por la definición de w:

$$d'w = f.dl = -P.A.dl = -PdV \qquad (3\text{-}21)$$



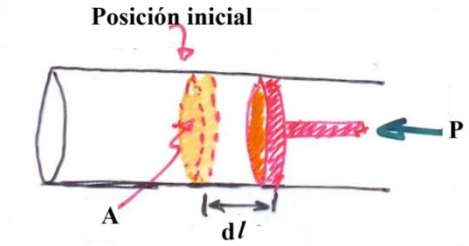




Figura 3.4: Trabajo de expansión.

donde el signo (-) se debe a la definición de signos del w dados. Este ***trabajo*** es denominado ***de expansión***. Nótese que P es la presión ***externa***, contra la cual se hace el trabajo, pero que en virtud de que se desea que el proceso sea termodinámicamente reversible, difiere sólo infinitesimalmente de la P interna. Veamos ahora qué expresión tiene el w en distintos procesos:

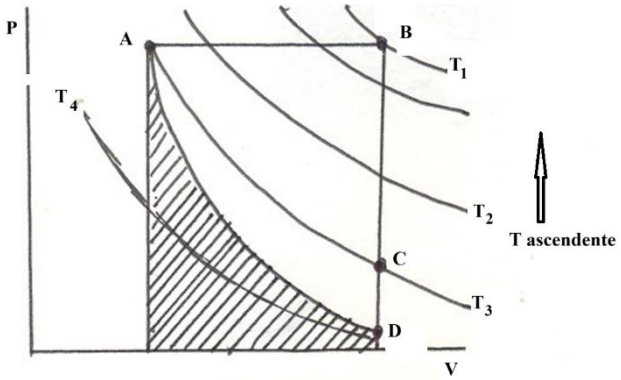



Figura 3-5: Representación de diversos procesos en el plano P-V. Transformación A-B: isobárica (P = cte,), B-D: V = cte. (isocora), A- C: T = cte (isotérmica), A-D: adiabática (q = 0)

Evidentemente, en un proceso isocoro:

$$w_V = -PdV = 0 \qquad (3\text{-}22)$$

lo que implica que:

$$\Delta E = q_V \qquad (3\text{-}23)$$

es decir, que ***el cambio de energia interna de un sistema es igual al calor intercambiado con el medio ambiente a volumen constante***.

Se define la capacidad calorífica de un mol de sustancia, a volumen constante, o calor molar a volumen constante, $c_V$, como el calor absorbido para aumentar la temperatura de un mol de dicha sustancia 1 K, manteniendo el volumen del sistema constante:

$$c_V = (d'q/dT)_V = (dE/dT)_V \qquad (3\text{-}24)$$

y como E depende solamente de T (en gases ideales), puede eliminarse el subíndice por superfluo en el tercer miembro de la igualdad:

$$c_V = dE/dT \rightarrow dE = c_V.dT \qquad (4\text{-}25)$$

Si el proceso es una expansión entre $V_A$ y $V_B$, a P = cte.:

$$w_P = -\int_A^B P\,dV = -P\int_A^B dV = -P(V_B - V_A) = -P\Delta V \qquad (3\text{-}26)$$

A T = cte. (de A a C, Figura 3.5), para un gas ideal, PV = nRT $\rightarrow$ P = nRT/V, de donde:

$$w_T = -\int_A^C P\,dV = -nRT\int_A^C dV/V = -nRT \ln (V_C/V_A) \qquad (3\text{-}27)$$

como a temperatura constante es válida la ley de Boyle:

$$P_1/P_2 = V_2/V_1 \qquad (3\text{-}28)$$

entonces también se cumple que:

$$w_T = nRT\ Ln\ (P_C/P_A) \qquad (3\text{-}29)$$

Si el proceso es adiabático, es de A a D (Figura 3.5). En todos los casos, el trabajo es igual al área, en el plano PV, encerrada entre la curva que representa al camino recorrido y el eje V (área rayada).

La consecuencia de esto es que el valor de w puesto en juego en una transformación depende del camino recorrido. Esto es más evidente en el siguiente diagrama:

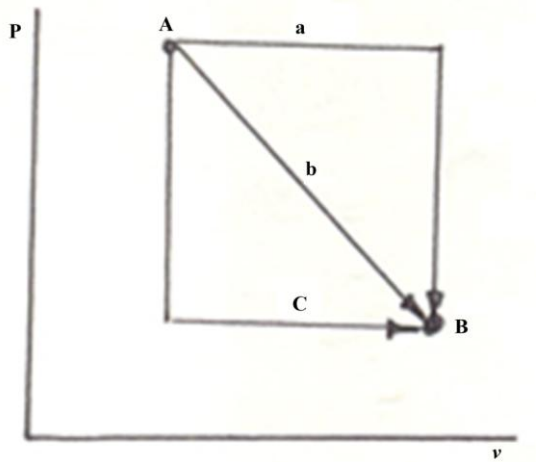



Figura 3-5: Dependencia del trabajo con el tipo de transformación.

Los tres caminos, a, b y c unen los mismos estados inicial (A) y final (B). Sin embargo, cada camino se produce con distinto trabajo. Por esa razón, el diferencial de w se escribe d' (diferencial inexacta). Puesto que $\Delta E = q + w$, y $\Delta E$ es una función de estado, que depende solamente del estado inicial y el final, pero no del camino recorrido entre estos dos estados, se concluye que q también es dependiente del camino, es decir, no es una función de estado. Además, las funciones de estado se notan con mayúsculas (E) y las que no lo son, con minúsculas (q y w).

Debe enfatizarse que el trabajo discutido en este parágrafo es ***el trabajo de expansión***. Puede haber otros tipos de trabajo, como el eléctrico o el de aumento de superficie, que no son nulos a volumen constante.

## ENTALPIA Y PROCESOS ISOBARICOS

Los procesos isobáricos son los más comunes en química y en biología, donde se trabaja normalmente a presión atmosférica, en recipientes abiertos. Cuando la presión es constante, el calor puesto en juego en el proceso es:

$$q_P = \Delta E - w = \Delta E + P\Delta V = (E_f - E_i) + P(V_f - V_i) = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i) \qquad (3\text{-}30)$$

donde los subíndices f e i indican estado final e inicial, respectivamente. Como E, P y V son funciones de estado, la cantidad E + PV debe ser también una función de estado, y se denomina **"*Entalpía*"**, simbolizándose con H[11]:

$$H = E + PV \qquad (3\text{-}31)$$

de donde:

[11] En algunos textos se nota *i*.

$\Delta H = H_f - H_i = q_P$ (3-32)

es decir, la entalpia se interpreta como el calor intercambiado entre el sistema y el medio ambiente a presión constante. En sistemas cuyo volumen no varía apreciablemente durante el proceso, como aquéllos en fase líquida o sólida, $\Delta E \approx \Delta H$.

Se define calor molar a presión constante al calor necesario para elevar la temperatura de un mol de sustancia 1 K manteniendo la presión constante:

$c_P = dH/dT \quad \rightarrow \quad dH = c_P.dT$ (3-33)

**RELACION ENTRE $c_P$ Y $c_V$**

Puede demostrarse que para ***gases ideales*** es válida la relación:

$c_P = c_V + R$ (3-34)

Para gases reales, la relación no es exactamente igual a la constante de los gases R, pero la diferencia no es muy grande, salvo a presiones elevadas y temperaturas bajas, donde los gases se desvían mucho de la idealidad. Para ***gases monoatómicos ideales***, además, se tiene la relación:

$E = E_{traslación} = 3RT/2$ de donde:

$c_v = 3R/2$ (3-35)

de donde, $c_p = 5R/2$ (3-36)

**EXPERIENCIA DE JOULE**

En 1843 James Joule realizó el siguiente experimento: En el aparato de la Figura 3-6, uno de los balones tiene un gas y el otro está evacuado. El sistema está en un baño aislado. Una vez que la temperatura se estabiliza, se abre la válvula intermedia, de modo que el gas se expande y ocupa ambos balones. Cambia entonces V y P, pero no se realiza trabajo, porque la expansión se hace contra el vacío. Con el gas usado por Joule, no se detectó cambio de temperatura, de modo que no hubo intercambio de calor y entonces:

$\Delta E = q + w = 0$ de modo que concluyó que $(\partial E/\partial V)_T = 0$ (3-37)

Este resultado es válido para gases ideales, concluyendo que ***la energía interna de gases ideales depende solamente de la temperatura.***

Desde el punto de vista del modelo cinético-molecular, el resultado es lógico porque al no existir fuerzas de atracción o repulsión entre las moléculas, entonces la energía no depende de la distancia entre ellas.

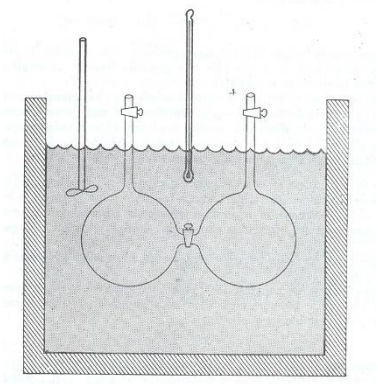


Figura 3-6: aparato para la experiencia de Joule.

**PROCESOS ADIABÁTICOS**

. ***Compresión y expansión adiabáticas reversibles***. Se define un ***proceso adiabático*** como ***aquel durante el cual el sistema ni toma ni cede calor*** en ninguna etapa. Para toda etapa infinitesimal del proceso, *q* es cero, y, por tanto, $\Delta E = w$. Como $dE = nc_vdT$, entonces, si el único trabajo es de expansión:

$dw = -PdV = nc_vdT$ y, para gases ideales, $P = nRT/V$ de donde:

$\cancel{n}c_vdT = -\cancel{n}RT/V \quad \rightarrow \quad (c_v/R)(dT/T) = -dV/V$ (3-38)

En esta ecuación, P es en rigor la presión exterior. Sin embargo, si el proceso adiabático se verifica *reversiblemente*, la presión real del sistema será idéntica a la presión exterior, así que en estas condiciones P es la presión del sistema.

De este resultado se deduce que en un proceso adiabático reversible, los signos de *dV* y *dT* son opuestos; así, si se incrementa el volumen del gas, la temperatura deberá descender, mientras que si se disminuye el volumen, en una compresión, la temperatura se elevará. Esto era de esperar por consideraciones de tipo general: un gas

ejecuta trabajo cuando se expande, y como en el sistema ni entra ni sale calor, el contenido energético del gas deberá disminuir. Como a temperatura constante la energía es independiente del volumen, esta disminución de energía va acompañada de una caída de temperatura.

En un proceso en que se va de $V_1,T_1$ a $V_2,T_2$ :

$$(c_v/R)\int_{T_1}^{T_2} dT/T = -\int_{V_1}^{V_2} dV/V \qquad (3\text{-}39)$$

De donde :

$(c_v/R)\ln(T_2/T_1) = -\ln(V_2/V_1) = \ln(V_1/V_2) = \ln(T_2/T_1)^{(c_v/R)} \rightarrow (T_2/T_1)^{(c_v/R)} = V_1/V_2$ de donde :

$$V_1T_1^{(c_v/R)} = V_2T_2^{(c_v/R)} \qquad (3\text{-}40)$$

Usando la relación $c_p = c_v + R \rightarrow R = c_p - c_v \rightarrow c_v/R = c_v/(c_p - c_v)$ , por otro lado, con n = 1, T = PV/R, con lo que sustituyendo en la ecuación anterior:

$V_1(P_1V_1/\cancel{R})^{c_v/R} = V_2(P_2V_2/\cancel{R})^{c_v/R}$ de donde:

$(V_1^{c_v/R+1}P_1^{c_v/R})^{R/c_v} = (V_2^{c_v/R+1}P_2^{c_v/R})^{R/c_v}$ ;

con $(c_v/R + 1)R/c_v = 1 + R/c_v = (c_v + R)/c_v = (c_v + c_p - c_v)/c_v = c_p/c_v$

De donde:

$V_1^{c_p/c_v}P_1 = V_2^{c_p/c_v}P_2$ ; definiendo el coeficiente adiabático $\gamma = c_p/c_v$ se tiene:

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \qquad (3\text{-}41)$$

Para un gas ideal el valor de $\gamma$ deberá ser constante, pero para gases reales, distintos de los monoatómicos, varía apreciablemente con la presión y la temperatura, como se puede ver de los resultados para el aire, dados en la Tabla 3-I. En general, la razón de las capacidades caloríficas disminuye al aumentar la temperatura. Al elevarse la presión crece y, pasa por un máximo y después disminuye; para el aire a -79° C el máximo se observa a 150 atm, pero a 0° y 100° e se presenta a presiones más elevadas que las dadas en la tabla.

Tabla 3-I

*Variación, con la temperatura y la presión, de la relación $C_P/C_V$ para el aire*

| Temperatura | Presión, atmósferas | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 50 | 100 | 200 |
| −79° C | 1,41 | 1,77 | 2,20 | 2,33 |
| 0° | 1,403 | 1,53 | 1,65 | 1,83 |
| 100° | 1,401 | 1,45 | 1,50 | 1,60 |

[3] Datos tomados principalmente de las *International Critical Tables*, vol. V, págs. 81-82.

## EXPERIMENTO DE JOULE-THOMPSON

En gases reales, la energía interna no solo depende de la temperatura sino de la presión y el volumen, y al variar la presión varía la temperatura. El experimento se realiza con un aparato aislado térmicamente, de modo que q = 0. Se mide la presión y temperatura de cada lado del estrangulamiento por donde se pasa el gas.

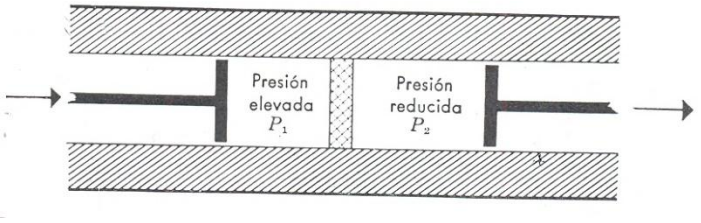


Figura 3-7: esquema del aparato de Joule-Thompson.

Como el sistema está aislado, q = 0. Se pasa el gas de una presión alta $P_1$ a una menor $P_2$. El trabajo neto al pasar un mol de gas es, del lado izquierdo:

$$w_1 = -\int PdV = -P_1 \int_{V_1}^{0} dV = P_1V_1 \qquad (3\text{-}42)$$

y del lado derecho:

$$w_2 = -\int PdV = -P_2 \int_{0}^{V_2} dV = -P_2V_2 \qquad (3\text{-}43)$$

De modo que el trabajo total es $w = P_1V_1 - P_2V_2$ (3-44)

Puesto que $\Delta E = E_2 - E_1 = q + w = w = P_1V_1 - P_2V_2$ se deduce que $E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$ o, en otras palabras:

$H_1 = H_2$ (3-45)

Es decir, el proceso de expansión se produce a entalpía constante. El coeficiente de Joule-Thomson que da cuenta del cambio de temperatura en el proceso se define como:

$$\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_H \qquad (3\text{-}46)$$

En la Tabla 3-II puede verse la dependencia del coeficiente de Joule-Thomson para el nitrógeno con diferentes temperaturas y presiones.

Tabla 3-II

*Coeficiente Joule-Thomson del nitrógeno en grados $atm^{-1}$*

| Temperatura | Presión, atmósferas | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 20 | 60 | 100 | 200 |
| 200° C | 0,0540 | 0,0460 | 0,0365 | 0,0260 | 0,0075 |
| 100° | 0,125 | 0,114 | 0,0955 | 0,0760 | 0,0415 |
| 50° | 0,179 | 0,166 | 0,141 | 0,115 | 0,066 |
| 25° | 0,214 | 0,200 | 0,169 | 0,138 | 0,078 |
| 0° | 0,257 | 0,242 | 0,204 | 0,166 | 0,090 |
| − 50° | 0,384 | 0,362 | 0,299 | 0,231 | 0,094 |
| −100° | 0,628 | 0,578 | 0,443 | 0,281 | 0,062 |
| −150° | 1,225 | 1,097 | 0,062 | 0,0215 | −0,0255 |

Puede verse que $\mu_{JT}$ depende de la temperatura y puede ser positivo o negativo, con un punto de inversión en que cambia de signo. . Se observará, especialmente a las presiones más elevadas, que el valor del coeficiente Joule-Thomson pasa por un máximo al variar la temperatura. Es de esperar, por tanto, la existencia de un punto de inversión de temperatura elevada, p. ej., poco más de 200° C a 200 atm; tales puntos de inversión se han observado realmente.

En el hidrógeno y helio el coeficiente Joule-Thomson es negativo. Esto significa que la temperatura de inversión (superior) para el hidrógeno y el helio es inferior a la temperatura ambiente ordinaria a cualquier presión. De esta manera se puede explicar el diferente comportamiento mostrado por estos gases, en relación con el de los otros gases a temperaturas normales. A temperaturas suficientemente bajas, el hidrógeno y el helio se comportan igual que los otros gases, presentando un valor positivo para el coeficiente Joule-Thomson a presiones moderadas y bajas; éste disminuye al aumentar la presión, y, finalmente, cambia de signo.

La caída de temperatura que tiene lugar cuando un gas sufre una expansión estrangulada, a temperaturas y presiones adecuadas, se utiliza en la licuación industrial de gases. Como vimos anteriormente, el coeficiente Joule-Thomson tiene los valores positivos más elevados y, por tanto, el enfriamiento que acompaña a la expansión será más acusado a temperaturas bajas y, preferentemente, a presiones bajas. Por tanto, con objeto de obtener la máxima eficacia, se reduce primero la temperatura del gas a licuar, bien por la ejecución de trabajo en una máquina, donde se somete el gas a una expansión aproximadamente adiabática, o bien utilizando el efecto refrigerante de otra porción del gas que se hace pasar a través de un estrangulamiento.

# 4
# TERMOQUIMICA

La termoquímica estudia la medición y cálculo de los calores absorbidos o desprendidos durante las reacciones químicas.

## MEDIDA DE LOS CALORES DE REACCION

El calor desprendido o absorbido en una reacción se mide en un calorímetro, aparato que consta de un recipiente aislado, como por ejemplo un vaso Dewar como el de la **Figura 4-1**, de modo que el intercambio de calor entre el interior del recipiente y el exterior sean mínimos. En su interior se coloca cierta cantidad de agua o diversas soluciones. Cuando se produce una cierta cantidad de calor q en un proceso químico o físico ocurrido dentro del calorímetro, ese calor se usa en elevar la temperatura del contenido del calorímetro y de sus componentes interiores (el termómetro y el agitador) un cierto $\Delta T$. Es decir:

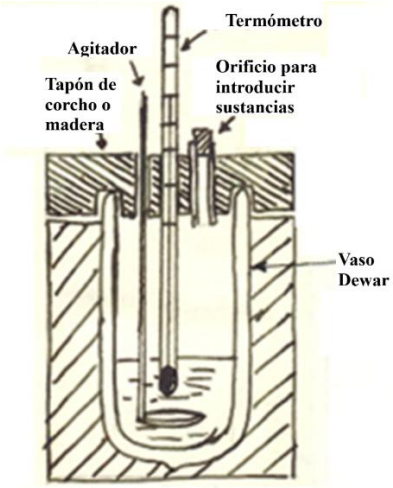



Figura 4-1: Calorímetro

$$q = -(m_o c_0 + m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3 + ...)\Delta T \qquad (4\text{-}1)$$

El signo negativo es debido a que cuando el incremento de temperatura es positivo, el signo de q es negativo, por tratarse de calor desprendido por el sistema reaccionante. Los $m_i$ y $c_i$ son masas y calores específicos (por unidad de peso) de los diversos materiales contenidos en el calorímetro (agua, reactivos, termómetro, etc.). En un calorímetro como el descrito, el calor medido será una entalpía, por ser a presión constante.

Se suele reemplazar a la suma de las masas por los calores específicos de los componentes permanentes del calorímetro por un único número w, característico del aparato, denominado ***"equivalente en agua del calorímetro"*** y notado ***w*.** La ecuación anterior se pone entonces:

$$q = -(m_0 c_0 + w).\Delta T \qquad (4\text{-}2)$$

donde $m_0 c_0$ representa la capacidad calorífica del contenido del calorímetro. El valor de *w* se determina produciendo una cantidad de calor conocida dentro del calorímetro y midiendo $\Delta T$. Puede hacerse, por ejemplo, pasando una cantidad de corriente conocida por una resistencia eléctrica también conocida durante un cierto tiempo, o produciendo una reacción química apropiada.

Las reacciones en fase sólida, gaseosa o heterogéneas, por ejemplo, la combustión, se realizan en bombas calorimétricas, como la mostrada en la **Figura 4-2**. En la cápsula se coloca una cantidad perfectamente pesada de la sustancia en estudio, se inyecta oxígeno a unas 25 atm. de presión y se produce la ignición con un alambre de hierro puesto en contacto con la sustancia, el cual se vuelve incandescente por una descarga eléctrica. Se suele calibrar el aparato quemando previamente en su interior una sustancia patrón, cuyo calor de combustión es perfectamente conocido. Generalmente es ácido benzoico, que desprende 26,44 kJ por gramo al quemar a 20 °C.

El calor se mide por la elevación de la temperatura del calorímetro dentro del cual se introduce la bomba calorimétrica, y hay que restarle el calor producido por la combustión del alambre de hierro, el cual se obtiene de los datos proporcionados por el fabricante, que indica los Joule producidos por cm de alambre consumido. También debe corregirse por el calor desprendido por la descarga eléctrica y por la formación de $HNO_3$ a partir del nitrógeno del aire. Este se recoge en una pequeña cantidad de agua depositada previamente en el fondo de la bomba, y se titula.

Evidentemente, el calor medido en una bomba calorimétrica es igual a la variación de energía interna, ya que es a volumen constante.

Generalmente, los calorímetros no son perfectamente adiabáticos, y por consiguiente intercambian calor con el exterior.

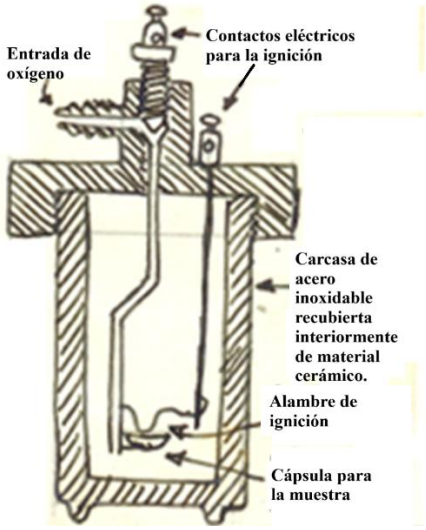



Figura 4-2: Bomba calorimétrica

El inconveniente de la consiguiente variación de temperatura se soslaya graficando la variación de temperatura con respecto al tiempo, lo que generalmente da una dependencia del tipo lineal, como la de la **Figura 4-3.** Inicialmente (recta *a*) el contenido del calorímetro estaba a temperatura inferior a la ambiente, y por consiguiente el calor que entraba del exterior iba calentando al contenido del calorímetro. Los puntos representan mediciones de temperatura a intervalos regulares de tiempo, por ejemplo, de 30 en 30 segundos.

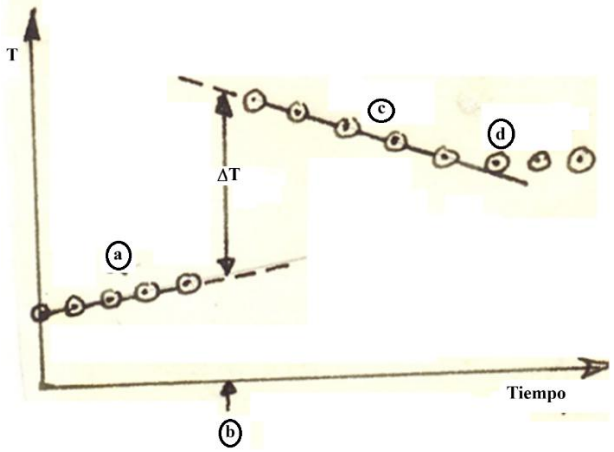



Figura 4-3: Dependencia de la temperatura con el tiempo en un calorímetro.

En el instante *b* se produce el proceso que generó una cantidad de calor q. Luego, en *c*, el contenido del calorímetro está a temperatura superior que la exterior y va perdiendo calor, hasta que en *d* alcanza la temperatura exterior. Prolongando las rectas *a* y *c*, se puede suponer que se tendrán las temperaturas que se tendrían en el calorímetro antes y después del suceso, *en b*, si la variación de T siguiera siendo lineal en ese punto. El valor de ΔT se toma en el instante *b*, entre las dos rectas *a* y *b*.

Es evidente que para poder medir con cierta seguridad los calores de reacción, es conveniente que éstas sean rápidas, para evitar pérdidas de calor durante el proceso. Además, la reacción debe ser completa y sin reacciones secundarias. Generalmente, las mejores reacciones desde este punto de vista son las de combustión.

## ENERGIA INTERNA Y ENTALPIA

En reacciones químicas realizadas a temperatura constante, lo que varía es la estructura química de las sustancias componentes del sistema, y esto se reflejará en la configuración de los niveles energéticos de traslación, vibración, rotación y electrónicos de los componentes, y en las interacciones entre moléculas, ya que cambian cargas eléctricas, momentos dipolares y polarizabilidades.

Si el calor es absorbido por el sistema ΔE o ΔH son positivos y el proceso se dice ***"endotérmico"***, mientras que si se desprende calor del sistema, ΔE o ΔH son negativos y el proceso se dice ***"exotérmico"***.

La variación de energía interna a temperatura constante, en una reacción química que puede representarse por:

$$aA + bB = cC + dD \qquad (4\text{-}3)$$

está entonces dada por:

$$\Delta E = cE_C + dE_D - aE_A - bE_B = \Sigma(nE)_P - \Sigma(nE)_R \qquad (4\text{-}4)$$

donde los subíndices P y R indican productos y reactivos en la reacción, y las sumas incluyen los coeficientes estequiométricos n. En rigor, esta ecuación (4-4) no es completamente cierta. La razón es que, en los valores de E para cada componente, está incluida la interacción intermolecular entre moléculas iguales (A con A, B con B, C con C y D con D) pero no la interacción entre moléculas diferentes (A con B y C con D), pero la diferencia es bastante pequeña comparada con el valor del cambio de E producido en las modificaciones estructurales de las sustancias involucradas, salvo casos muy particulares, por lo que por lo general no se notan discrepancias.

No es habitual que los valores de energía interna de productos químicos estén tabulados. Lo que se tabula son entalpías. En principio, el cambio de entalpía de una reacción química se puede calcular con una ecuación completamente análoga a la (4-4):

$$\Delta H = \Sigma(nH)_P - \Sigma(nH)_R \qquad (4\text{-}5)$$

Pero acá nos encontramos con el mismo problema que en la aplicación de la ecuación (4-4): no existen, ni siquiera en teoría, valores absolutos de H ni de E. Consecuentemente, es necesario fijar uno (o varios) cero(s) arbitrarios. Como además, la única forma de medir entalpías es a través de reacciones químicas, debe además elegirse uno o varios tipos de reacciones que sean lo más generales posibles, de entre las millones posibles, y tabular sus energías con referencia al cero arbitrario.

Generalmente los calores de reacción se expresan en kJ y no en J, para no dar la impresión equivocada de que las medidas son más precisas de lo real, aunque, en medicines hechas con mucho cuidado, el error puede llegar a ser sólo del 0,01 %.

En reacciones en fase gaseosa, la variación de entalpía debería ser independiente de la presión, si todos los gases se comportaran idealmente. Como no lo son, en rigor debe hacerse constar la presión a la cual se realizaron las mediciones. Generalmente, ésta es de 1 atm, y la diferencia entre el valor observado de $\Delta H$ y el corregido por no idealidad del gas suele ser menor que el error experimental, por lo que dicha corrección se suele omitir.

Si la reacción se hace en solución, deben especificarse las concentraciones de todos los reactivos y productos.

## ECUACIONES TERMOQUIMICAS

Es necesario especificar en cada sustancia interviniente en la reacción si se trata de un sólido, un líquido, un gas, o, si se trata de procesos en solución, la concentración de cada soluto, con los subíndices s o c (sólido o cristal), l (líquido), g (gas) o la concentración, por ejemplo:

$$H_{2(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -285{,}84 \text{ kJ}$$

Las reacciones se suelen colocar con los coeficientes adecuados para que representen la formación de un mol del producto. Es conveniente indicar la presión y temperatura a que se efectúa la reacción. Se indica así $\Delta H°_{298}$ o $\Delta E°_{298}$ para indicar los valores de entalpía o energía interna medidos a 298 K (25 °C) y a una atmósfera de presión (°), y se denominan ***"calor normal a presión constante"*** o "***entalpía normal***" y ***"calor normal a volumen constante"*** o ***"energía interna normal"*** por ser este estado (1 atm y 25°C) el estado normal, patrón o standard habitual.

## LEY DE HESS

Hay reacciones que son muy lentas, o son incompletas, por lo que no se pueden medir directamente en un calorímetro. En este caso, se pueden combinar reacciones conocidas y medibles para obtener la reacción deseada, según una ley formulada por G.H. Hess (1840), que expresa que ***el calor desarrollado en una reacción, sea a volumen como a presión constante, es siempre el mismo, ya sea si se desarrolla en una etapa como si lo es en varias.*** Es decir, el calor de la reacción depende únicamente del estado inicial y el final, pero no del camino seguido, lo que es lógico, puesto que tanto E como H son funciones de estado.

Esto permite sumar y restar ecuaciones termoquímicas para obtener el resultado deseado. La manera más fácil de hacer esto, es igualar a todas las reacciones a cero, pasando los productos con signo negativo al miembro izquierdo de la ecuación. Esto permite darse cuenta con mayor facilidad, a la vista de la ecuación a la cual se quiere llegar, de qué factores deben multiplicarse a las ecuaciones, y si éstas deben sumarse o restarse para llegar al resultado final. El valor de $\Delta E$ o $\Delta H$ de la ecuación resultante se obtiene mediante la suma algebraica de los $\Delta E$ o $\Delta H$ de las ecuaciones iniciales, multiplicadas por el mismo factor con que se multiplicó a las ecuaciones en el proceso anterior, incluyendo el signo. Por ejemplo, para calcular el valor de $\Delta H°_{298}$ de la reacción:

(I) $C_{(grafito)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$

con los siguientes datos:

(II) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta H_{II} = -890{,}355$ kJ

(III) $H_{2(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H_{III} = -285{,}838$ kJ

(IV) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_{IV} = -393{,}514$ kJ

primero se ponen las ecuaciones igualadas a cero:

(I) $C_{(c)} + 2H_{2(g)} - CH_{4(g)} = 0$

(II) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} - CO_{2(g)} - 2H_2O_{(l)} = 0$

(III) $H_{2(g)} + 0{,}5O_{2(g)} - H_2O_{(l)} = 0$

(IV) $C_{(c)} + O_{2(g)} - CO_{2(g)} = 0$

y entonces es evidente que:

(I) = -(II) + 2(III) + (IV)

con lo que:

$\Delta H_I = -\Delta H_{II} + 2\Delta H_{III} + \Delta H_{IV} = -74{,}835$ kJ

## ENTALPIA DE COMBUSTION

Uno de los tipos de reacción elegidos como estándar para tabularlos es la combustión: la inmensa mayoría de los elementos y sustancias compuestas son pasibles o son producto de oxidación. Entonces, se define: ***entalpia de combustión al calor desarrollado a presión constante de 1 atm y T constante de 298.16 K (25 °C) durante la combustión de un mol de la sustancia en cuestión, dando como único producto agua líquida y anhidrido carbónico*** (si hay otros productos, como $SO_2$, NO, etc, éstos deben especificarse en la reacción). Esta definición tiene la ventaja de no necesitar un cero explícito. En realidad, el cero consiste en la sustancia inicial sin oxidar, y el oxígeno gaseoso.

Así, en la reacción:

$H_{2(g)} + 0.5O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$

el calor desarrollado es $\Delta H°_c(H_2) = -285.84$ kJ/mol y es el calor de combustión de un mol de hidrógeno. El signo negativo indica que se desprende del sistema. Hay extensas tablas de calores de combustión (V. p. ej. **Tabla 4-I)**.

Tabla 4-I

Entalpías molares standard de formación y de combustión a 25 °C.

| Sustancia | $\Delta H°_f$/kJ/mol | $-\Delta H°_c$/kJ/mol |
|---|---|---|
| $CH_{4(g)}$ | -74,81 | 890,4 |
| $C_2H_{2(g)}$ | 226,8 | 1300 |
| $C_2H_{4(g)}$ | 52,30 | 1411 |
| $C_2H_{6(g)}$ | -54,64 | 1560 |
| $ciclopropano_{(g)}$ | 53,4 | 2091 |
| $propeno_{(g)}$ | 20,5 | 2058 |
| $C_4H_{10(g)}$ | -1216,11 | 2877 |
| $C_5H_{12(g)}$ | -146,4 | 3536 |
| $C_6H_{12(l)}$ | -156,2 | 3920 |
| $C_6H_{14(l)}$ | -198,7 | 4163 |
| $C_{10}H_{8(s)}$ | 78,53 | 5157 |
| $CH_3OH_{(l)}$ | -239,0 | 726,1 |
| $CH_3CHO_{(g)}$ | -166,4 | 1193 |
| $CH_3CH_2OH_{(l)}$ | -277,0 | 1368 |
| $CH_3COOH_{(l)}$ | -484,2 | 874 |
| $CH_3COOC_2H_{5(l)}$ | -486,6 | 2231 |
| $urea_{(s)}$ | -333,0 | 632 |
| $glicina_{(s)}$ | -537 | 964 |
| $\alpha$-D-$glucosa_{(s)}$ | -1274 | 2802 |

| | | |
|---|---|---|
| β-D-glucosa$_{(s)}$ | -1268 | 2808 |
| sacarosa$_{(s)}$ | -2222 | 5645 |

## ESTIMACION DEL CALOR DE COMBUSTION

Se han propuesto distintos métodos para calcular en forma aproximada el calor de combustión de diversas sustancias, una vez conocida su fórmula. Según Thornton (1917), el calor de combustión de cualquier sustancia es:

$$\Delta H_{comb} \approx -219{,}7n \text{ (kJ/mol)} \qquad (4\text{-}6)$$

donde n es el número de átomos de oxígeno necesarios para quemar una molécula del compuesto. Esta fórmula es poco satisfactoria para compuestos que incluyen oxígeno en su estructura. Por ejemplo, para la reacción:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

,n = 4 y $\Delta H_{comb}$ = -219,7x4 = -878,6 kJ/mol. El valor experimental es de -890,4 kJ/mol, es decir, el error es sólo del 2 %. La regla se usa cuando no hay datos experimentales disponibles, para obtener estimaciones razonables.

## RELACION ENTRE ENERGIA INTERNA Y ENTALPIA EN REACCIONES QUIMICAS

Un problema que surge acá es que, experimentalmente, es muy difícil realizar las reacciones de combustión en forma controlada, para poder medir el calor desarrollado, a presión constante. En general, se usa un dispositivo llamado "bomba calorimétrica", consistente en un recipiente hermético de acero, en cuyo interior se pone la sustancia a quemar y oxígeno a presión, iniciándose la reacción por una chispa eléctrica. Pero lo que se mide en esas condiciones no es ΔH, sino ΔE, porque es a volumen constante. La relación entre E y H es:

$$H = E + PV \qquad (4\text{-}7)$$

por lo que:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \qquad (4\text{-}8)$$

En una reacción química, $\Delta(PV) = PV_P - PV_R$. Pero la variación del producto PV es muy pequeña cuando hay involucrados sólidos y líquidos, que son escasamente compresibles, por lo que en estos casos la diferencia entre ΔE y ΔH suele estar por debajo del error experimental. En cambio, cuando hay gases involucrados, el cambio en el producto PV puede ser muy importante. Por ello, reduciendo este cambio a reactivos y productos gaseosos:

$$\Delta(PV)_g = \Delta(nRT)_g = RT\Delta n_g \qquad (4\text{-}9)$$

suponiendo que los gases se comportan idealmente. Aquí:

$$\Delta n_g = \Sigma n_{(\text{productos gaseosos})} - \Sigma n_{(\text{reactivos gaseosos})} \qquad (4\text{-}10)$$

y se toma con el signo que resulte.

## ENTALPIA DE FORMACION

Otro tipo de reacción general es la de formación de un compuesto a partir de sus elementos componentes. Este tipo de reacción es más difícil de tratar, ya que muchas veces no puede hacerse directamente, y necesita un cero convencional de entalpías. Se define ***entalpía de formación normal de una sustancia al calor desarrollado a presión constante de 1 atm y T = 298.16 K, en una reacción en la cual se forma un mol de la sustancia en cuestión, en el estado de agregación natural a esa temperatura y presión, a partir de sus elementos componentes, también en su estado normal a esa P y T.*** El ***cero*** de estas reacciones es el siguiente: se considera que la entalpía de formación de los elementos en su estado natural a 1 atm y 298.16 K es cero.

Con la definición anterior, puede verse que la entalpía de formación del agua, $\Delta H°_f(H_2O(l))$, es igual a la entalpía de combustión del hidrógeno.

Pero no todas las reacciones de formación (en realidad, sólo una pequeña minoría) pueden asimilarse a reacciones de combustión. Por ejemplo, la reacción:

$$3C(\text{grafito}) + 4H_2(g) = C_3H_8\,(g)$$

difícilmente se pueda hacer por hidrogenación directa de carbono, al menos en condiciones tales que permitan la medición del calor desarrollado. Una hidrogenación directa del grafito daría una mezcla de hidrocarburos. Pero en este

caso puede usarse la Ley de Hess.

Otros tipos de reacciones que se toman como referencias, y se tabulan, son p.ej., las de fosforilación (o defosforilación) y las de intercambio protónico, en bioquímica. Algunos calores normales de formación pueden verse en la **Tabla 4-I**.

## CALORES NORMALES DE FORMACION DE LOS IONES EN SOLUCION ACUOSA

Cuando las reacciones se hacen entre iones en solución muy diluida, se pueden usar los procedimientos hallados hasta ahora. Consecuentemente, se han hecho tablas de calores de formación de diversos iones en solución acuosa muy diluida (**Tabla 4-II)**. Para ello, se ha convenido en asignar al ión $H^+$ en solución acuosa diluida a 25 °C, un calor de formación nulo, es decir:

$$\Delta H°_f\,(H^+_{(aq)}) = 0 \qquad (4\text{-}11)$$

donde el subíndice (aq) (aquo) indica que el ión está en solución tan diluida que un agregado de agua o de ión no produce ningún cambio energético. Una vez fijado un valor, los demás se obtienen mediante la ley de Hess. Por ejemplo, para la reacción:

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

el $\Delta H$ de toda la reacción, medida, es -75,145 kJ, y puede plantearse así:

$$-75{,}145\ \text{kJ} = \Delta H°_f(Cl^-_{(aq)}) + \Delta H°_f(H^+_{(aq)}) - \Delta H°_f(HCl_{(g)})$$

$\Delta H°_f(Cl^-_{(aq)})$ = 0 por convención; $\Delta H°_f(H^+_{(aq)})$ = 0 por convención; $\Delta H°_f(HCl_{(g)})$ = -92,300 kJ de tablas

de donde:

$$\Delta H°_f(Cl^-_{(aq)}) = -167{,}444\ \text{kJ/mol}$$

En reacciones heterogéneas, pueden mezclarse calores de formación de sustancias puras con calores de formación de iones.

Tabla 4-II

Entalpías molares de formación de iones en solución acuosa a 25 °C, kJ/mol.

| Aniones | | Cationes | |
|---|---|---|---|
| $OH^-$ | −229·94 | $H^+$ | 0† |
| $F^-$ | −329·11 | $Li^+$ | −278·46 |
| $Cl^-$ | −167·45 | $Na^+$ | −329·66 |
| $Br^-$ | −120·92 | $K^+$ | −251·21 |
| $I^-$ | −55·94 | | |
| $CO_3^{2-}$ | −676·26 | $Ag^+$ | −105·90 |
| $NO_3^-$ | −206·56 | $Mg^{2+}$ | −461·95 |
| $SO_4^{2-}$ | −907·51 | $Cu^{2+}$ | 64·39 |
| $ClO_4^-$ | −131·42 | $Zn^{2+}$ | −152·42 |
| $PO_4^{3-}$ | −1284·1 | | |
| $HPO_4^{2-}$ | −1298·7 | | |

† por convención.

Con un tratamiento teórico de la estructura del agua y de la hidratación del ión $H^+$, se llegó a la conclusión de que la verdadera entalpía de hidratación del hidrogenión es -1090 kJ/mol, de modo que la verdadera entalpía de formación del ión $Cl^-$ es -380 kJ/mol. Sin embargo, para los cálculos comunes es indiferente utilizar las entalpías absolutas o las relativas, mientras se mantenga la convención en todo el cálculo. Como dato interesante, la entalpía de hidratación de un electrón es de -170 kJ/mol, lo que sugiere que cuando está en agua, como cuando se irradia con radiación β de alta energía o cuando está en un reactor nuclear, ocupa un volumen entre 1 y 2 moléculas de agua, de acuerdo con los modelos mencionados.

## ENERGIAS DE ENLACE

Cuando se tiene una molécula diatómica cualquiera, por ejemplo, de oxígeno, para que se separe en dos átomos hay que proporcionarle energía:

$$O{:}O_{(g)} \longrightarrow 2O'_{(g)} \quad \Delta H = +\,494{,}967\ \text{kJ}$$

***La energía media por mol que es necesario proporcionar a una molécula gaseosa para disociarla en sus átomos (también en estado gaseoso), se llama "energía de disociación" y se considera que es la energía contenida en el enlace disociado.*** Es decir, la energía contenida en el enlace O=O (o energía del enlace O=O) es de 494,97 kJ. Estas energías de enlace están tabuladas y son fáciles de obtener mediante mediciones espectroscópicas.

Más compleja es la obtención de la energía de enlaces de compuestos poliatómicos como por ejemplo metano. De la tabla de calores de formación se obtiene que:

(I) $C_{(c)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$ $\Delta H° = -74,852$ kJ

además, el calor de sublimación del grafito es:

(II) $C_{(c)} \longrightarrow C_{(g)}$ $\Delta H° = 712,95$ kJ

y la disociación del hidrógeno:

(III) $H_{2(g)} \longrightarrow 2H_{(g)}$ $\Delta H° = 435,97$ kJ

Combinando las tres se tiene:

(I) - (II) -2(III) = $C_{(g)} + 4H_{(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$ $\Delta H° = -1659,79$ kJ

y como hay cuatro enlaces C-H, la energía de cada uno de ellos es:

$$\Delta H_{C-H} = \frac{1659,79 \text{ kJ}}{4} = 414,95 \text{ kJ}$$

habiéndose cambiado de signo porque para destruir un enlace hay que proporcionarle energía. Este procedimiento se puede continuar para obtener la energía de otros enlaces. La energía de enlace suele indicarse también como D (ej, $D_{C-H}$)

Para calcular la energía de formación de cualquier sustancia a partir de sus elementos disociados, todo en fase gaseosa, se suman las energías de los distintos enlaces y se cambia el signo. Así, por ejemplo, para la reacción:

$C_{(g)} + 4H_{(g)} + O_{(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$

el calor de la reacción es:

$-\Delta H = 3\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-O} + \Delta H_{O-H} = 3x\ 414,216 + 351,4546 + 464,424 \rightarrow \Delta H = -2058,5$ kJ

El valor experimental es de -2033,84 kJ. La explicación de la discrepancia surgirá de la discusión que sigue.

Para obtener el calor de formación de las sustancias, deben considerarse además los calores de disociación de los elementos en sus átomos, de vaporización de los líquidos y de sublimación de los sólidos.

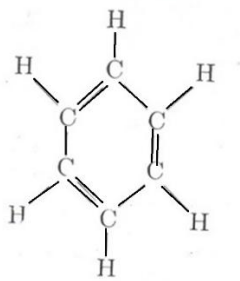
Los valores dados son los valores medios. Así, hay evidencia que parece probar que se necesitan energías diferentes para separar hidrógeno de una molécula de hidrocarburo que ya ha perdido otro u otros átomos de hidrógeno. También las energías de enlace para enlaces carbonilo (C=O) y ciano (C≡N) varían según el compuesto. Por ejemplo, para el HCN la energía del enlace ciano es de 602,5 kJ/mol, y en el resto de los cianuros de 627,5 kJ/mol. El carbonilo de los ácidos, ésteres y cetonas tiene una energía de enlace de 636 kJ/mol, mientras que en el formaldehído es de 594 kJ/mol y en los demás aldehídos, de 623 kJ/mol. Además, siempre que haya dobles o triples enlaces conjugados, donde sea posible la resonancia, las energías calculadas mediante las energías de enlace son demasiado pequeñas, debiéndose agregar el valor de la ***"energía de resonancia"***, la cual varía de un compuesto a otro.

Puede calcularse la energía de resonancia como la diferencia entre la energía real necesaria para destruir la molécula, y la energía calculada para ello mediante las energías de enlace.

## ENERGÍA DE RESONANCIA

Hay moléculas en las que existen causas adicionales de estabilidad que hacen que la energía necesaria para destruirla sea mayor que la que se calcula a partir de las energías de enlace, y esta diferencia es mayor que la esperada por errores experimentales. Estas moléculas tienen dobles enlaces conjugados, y un caso especial son las moléculas aromáticas, en las que esta energía adicional es más grande que en las que no lo son. Esta energía adicional se atribuye a la posibilidad que tienen los electrones involucrados en los enlaces múltiples para ocupar todo el sistema de dobles enlaces conjugados, lo que en terminología antigua se conoce como "resonancia" (actualmente se conoce como delocalización de los electrones). Por esta razón esta energía estabilizadora extra se denomina "***energía de resonancia***", que es la diferencia de energía entre la estructura clásica y la real. Por ejemplo, para el benceno, la estructura clásica es la siguiente.

Hay seis encalces C-H, tres C-C y tres C=C, por lo que la energía clásica para destruir la molécula produciendo seis átomos de carbono y seis de hidrógeno gaseosos es:

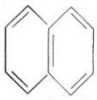
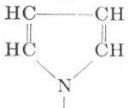
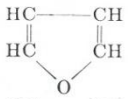
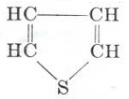
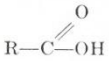
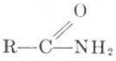
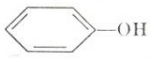
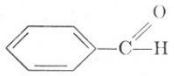
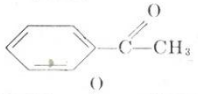
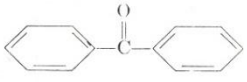


$\Delta H_{clásico} = 6\Delta_{C-H} + 3\Delta_{C-C} + 3\Delta_{C=C} = 6x414.2 + 3x615.3 + 3x347.4 = 5374.6$ kJ/mol

A su vez, la verdadera energía necesaria para el proceso se puede sacar de la ley de Hess:

$C_5H_{6(g)} \rightarrow 6C_{(g)} + 6H_{(g)} \quad \Delta H_{verdadero} = ?$

Tabla 4-III
Valores de la energía de resonancia de algunas moléculas orgánicas, en kJ/mol.

| Sustancia | Fórmula | $\Delta H_{rsonancia}$ /kJ/mol |
|---|---|---|
| Benceno | | 155 |
| Naftaleno |  | 314 |
| Piridina | | 180 |
| Pirrol |  | 130 |
| Furano |  | 96.3 |
| Tiofeno |  | 130 |
| Ácidos carboxílicos |  | 117 |
| Amidas |  | 88 |
| Dióxido de carbono | $CO_2$ | 151 |
| Fenol |  | 29* |
| Benzaldehído |  | 17* |
| Acetofenona |  | 29* |
| Benzofenona |  | 42* |

$C_5H_{6(g)} \rightarrow 6C_{(g)} + 6H_{(g)} \quad \Delta H_{verdadero} = ?$

Conociendose:

$6H_{2(g)} + 6C_{grafito} \rightarrow C_5H_{6(l)}$ $\Delta H_{f,benceno} = \Delta H_I = 81.2$ kJ/mol

$6Cgrafito \rightarrow 6C(g)$ $6\Delta H_{sublimación,\ ,benceno} = \Delta H_2 = 4294.6$ kJ/mol

$3H_{2(g)} \rightarrow 5H_{(g)}$ $3\Delta H_{H\text{-}H} = \Delta H_3 = 1036.0$ kJ/mol

De donde $\Delta H_{verdadero} = -\Delta H_I + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 5517$ kJ/mol

y $\Delta H_{rsonancia} = \Delta H_{verdadero} - \Delta H_{clásico} = 143$ kJ/mol, que es la energía extra que hay que gastar para destruir un mol de benceno, debido a su estabilización adicional por la resonancia. En la Tabla 4-III se muestran algunos valores de energías de resonancia.

## EFECTO DEL CAMBIO DE TEMPERATURA

El problema que surge inmediatamente es: ¿qué pasa cuando las reacciones ocurren a temperaturas diferentes de 298,16 K? La relación (4-4) y la (4-5) pueden diferenciarse con respecto a T:

$$d(\Delta H/)/dT = d\Sigma(nH)_p/dT - d\Sigma(nH)_R/dT \qquad (4\text{-}12)$$

$$d(\Delta H)/dT = \Sigma(n.dH/dT)_P - \Sigma(n.dH/dT)_R =$$

y

$$d(\Delta H)/dT = \Sigma(n.c_P)_P - \Sigma(n.c_P)_R = \Delta c_P \qquad (4\text{-}13)$$

es decir:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H\,(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_P.dT \qquad (4\text{-}14)$$

donde $\Delta c_P = c.c_p(C) + d.c_P(D) - a.c_P(A) - b.c_P(B)$, para una reacción genérica como la (4-3). Notar que los $c_P$ son funciones de T (**Tabla 4-IV)**. Para un cálculo de energía interna:

$$\Delta E(T_2) = \Delta E(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_V.dT \qquad (4\text{-}15)$$

Estas dos últimas ecuaciones constituyen la Ley de Kirchhoff (1851).

En general, tanto $c_P$ como $c_V$ no son constantes con respecto a la temperatura, presentando la forma:

$$c_P = A + BT + CT^2 + \ldots \quad \text{o} \quad c_p = a + bT + cT^{-2} \qquad (4\text{-}16)$$

expresión que se deberá tener en cuenta al integrar, así como el intervalo de temperaturas en el cual es válida esta ecuación. Si el intervalo de temperaturas es pequeño, se puede considerar solo la parte constante de $c_P$ ( o $c_V$), A.

Por ejemplo, para aire: $C_{p,Aire} = 28{,}09 + 1{,}97 \cdot 10^{-3}T + 4{,}80 \cdot 10^{-6}\,T^2 - 1{,}97 \cdot 10^{-9}T^3$

Las Tablas 4-IV y 4-V muestran datos para aplicar esta ecuación a diferentes sustancias.

Tabla IV

**Capacidad calorifica molar de gases a presión constante**

$c_P = a + bT + cT_2$, $(J.K^{-1}mol^{-1})$

| Gas | a | $bx10^3$ | $cx10^7$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 29,066 | -0,8364 | 20,117 |
| $N_2$ | 26,983 | 5,9099 | -3,376 |
| $O_2$ | 25,503 | 13,612 | -42,556 |
| $Cl_2$ | 31,696 | 10,144 | -40,376 |
| CO | 26,537 | 7,6831 | -11,72 |
| $CO_2$ | 26,760 | 42,6488 | -147,83 |
| HCl | 28,167 | 1,8096 | 15,47 |
| HBr | 27,521 | 3,995 | 6,615 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 30,072 | 9,9299 | -8,719 |
| $NH_3$ | 25,895 | 33,000 | -30,5 |
| $CH_4$ | 14,32 | 74,663 | -174,3 |
| $C_2H_6$ | 5,753 | 175,11 | -578,52 |
| $C_3H_8$ | 1,715 | 270,75 | -944,83 |

Tabla V

**Capacidad calorifica molar a presión constante**

$c_P = a + bT + cT_2$, $(J.K^{-1}mol^{-1})$

| Sustancia | a | $bx10^3$ | $cx10^7$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O_{(l)}$ | 75,18 | 0 | 0 |
| $C_{(s)}$ (grafito) | 16,86 | 4,77 | -8,51 |
| $Cu_{(s)}$ | 22,64 | 6,28 | 0 |
| $Al_{(s)}$ | 20,67 | 12,38 | 0 |
| $Pb_{(s)}$ | 22,13 | 11,72 | 0,96 |

## CAMBIO DE ESTADO

Otro problema que puede aparecer es que durante el proceso de cambio de temperatura, cambie el estado de uno o varios componentes, o que los datos disponibles para uno o varios componentes estén en un estado diferente del deseado. Por ejemplo, que se tenga la entalpía de formación del agua líquida, pero que la reacción en que se esté trabajando el agua esté como vapor. En esos casos, debe tenerse en cuenta el cambio de estado, sumando la reacción correspondiente a las otras, por ejemplo:

$H_2O(l) = H_2O(g)$ $\quad \Delta H_{vap} = 44.01$ kJ/mol

## CALORES DE DISOLUCION Y DE DILUCION

Cuando un soluto es disuelto para formar una solución, generalmente se absorbe o desprende calor. La cantidad de calor desprendido no es constante, sino que generalmente varia con la concentración final de la solución. Si se representa la variación de entalpía a temperatura constante $\Delta H_S$ que se produce cuando m moles de soluto se agregan a 1 kg de solvente, obteniéndose una solución m molal, en función de m, se obtiene una curva como la de la **Figura 4-4**. La curva alcanza un límite en el punto S cuando la solución está saturada a la temperatura de la experiencia; en este punto la solución contiene $m_s$ moles de soluto/kg de solvente.

El valor de $\Delta H_X$ para un punto cualquiera X, dividido por $m_X$, $\Delta H_X/m_X$, es el aumento de entalpía por mol de soluto cuando se disuelve para formar una solución $m_X$ molal. Esta cantidad se denomina ***calor integral de disolución*** a la concentración dada. Es evidente de la **Figura 5-4** que el calor integral de disolución es en general aproximadamente constante en soluciones diluidas, pero disminuye cuando la concentración aumenta.

Cuando se toman los calores integrales de disolución es la práctica general establecer el número de moles de solvente en que se disuelve un mol de soluto, p. ej.:

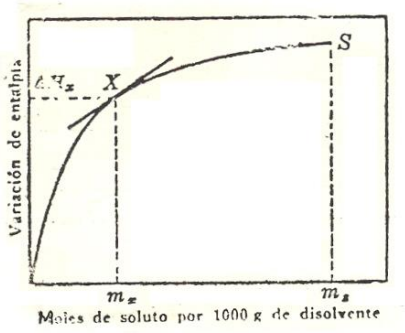



Figura 5-4: calor de disolución.

$HCl_{(g)} + 50H_2O_{(l)} = HCl(50H_2O)$ $\Delta H_{298} = -79,26$ kJ

indica que cuando se disuelve un mol de cloruro de hidrógeno gaseoso en 50 moles de agua se desprenden 79,26 kJ de energía calórica. Para una dilución infinita, es decir, cuando la solución es tan diluida que una nueva dilución no produce efecto térmico detectable, la ecuación termoquímica correspondiente para el calor integral de disolución se escribe:

$HCl_{(g)} + aq = HCl_{aq}$ $\Delta H_{298} = -75,14$ kJ

En la Tabla 5-VI se muestran los calores integrales de disolución de algunas sustancias.

Tabla 5-VI

Calores integrales de disolución en kJ por mol de soluto en agua, a 25 °C.

| Soluto | $H_2O$ (moles) | $\Delta H°_{298}$ | Soluto | $H_2O$ (moles) | $\Delta H°_{298}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | 200 | -74,22 | KCl | 200 | 17,57 |
| HBr | 200 | -83,89 | KOH | 200 | -54,56 |
| $NH_3$ | 200 | -34,6 | $KNO_3$ | 400 | 34,6 |
| $HNO_3$ | 200 | -32,8 | $K_2SO_4$ | 600 | 24,8 |
| $NH_4NO_3$ | 200 | 25,4 | $CaCl_2$ | 400 | -80,8 |
| NaCl | 200 | 4,27 | $CaCl_2.6H_2O$ | 394 | 16,3 |
| $Na_2SO_4$ | 400 | -1,51 | $CuSO_4$ | 800 | -68,74 |
| $Na_2SO_4.10H_2O$ | 390 | 79,58 | $CuSO_4.5H_2O$ | 795 | 10,1 |

Puede verse que los haluros de hidrógeno gaseosos y el amoníaco, y todos los gases, cuando se disuelven en agua, desprenden calor. La sales hidratadas, por ejemplo $CuSO_4.5H_2O$, y sales que no forman hidratos estables, como el $KNO_3$, el calor integral de disolución es positivo, es decir, se absorbe calor. Cuando se disuelve una sal anhidra que forma hidratos, como el $CuSO_4$, se produce invariablemente una liberación de calor. Esto se debe a la entalpía de hidratación. Esta puede calcularse a partir de los calores integrales de disolución, por ejemplo:

$CuSO_{4(s)} + 800H_2O_{(l)} = CuSO_4(800H_2O)$ $\Delta H = -68,74$ kJ

$CuSO_4.5H_2O_{(s)} + 795H_2O_{(l)} = CuSO_4(800H_2O)$ $\Delta H = 10,1$ kJ

y restando:

$CuSO_{4(s)} + 5H_2O_{(l)} = CuSO_4.5H_2O_{(s)}$ $\Delta H = -78,87$ kJ

El hecho de que el calor de disolución varíe con la concentración final implica que debe producirse una variación de entalpía cuando se diluye una solución por adición del solvente. El ***calor integral de dilución*** es la variación de entalpía cuando una solución que contiene un mol de soluto se diluye de una concentración a otra, y por la ley de Hess puede verse que es la diferencia entre los calores integrales de disolución a ambas concentraciones.

Los calores de hidratación son negativos porque al formarse enlaces entre el soluto y el agua se desprende energía. Una vez hidratados los iones, al agregar solvente debe entregarse energía para separarlos contra la atracción electrostática por lo que la entalpía es positiva.

## CALOR MOLAR PARCIAL Y CANTIDADES MOLARES PARCIALES

El cambio de entalpia cuando un mol de soluto se disuelve en un volumen de solución tan grande, a una dada concentración, que no se produce un cambio apreciable en la concentración, es llamado ***calor diferencial de disolución*** a la concentración y temperatura especificadas. Puede verse que para cada concentración, esto es igual a la pendiente

de la curva en ese punto, es decir, es d(ΔH)/dm. Puede verse que en soluciones diluidas es prácticamente constante y luego disminuye al aumentar la concentración.

El ***calor diferencial de dilución*** es el efecto térmico cuando un mol de solvente se agrega a un gran volumen de la solución a la concentración especificada.

Los calores diferenciales de disolución y de dilución son ejemplos de cantidades termodinámicas importantes llamadas ***propiedades molares parciales***, que se pueden usar cada vez que se trata con sistemas abiertos cuya composición es variable, tales como las soluciones o los sistemas biológicos. Por razones de simplicidad, consideraremos un sistema de dos componentes, conteniendo $n_1$ moles de soluto y $n_2$ moles de solvente. Sea X una propiedad termodinámica extensiva cualquiera de la solución (volumen, entalpía, energía interna, etc.), sea dX la variación de esta que resulta del agregado a T y P constantes de cantidades infinitesimales $dn_1$ de soluto y $dn_2$ de solvente a un gran volumen de solución, de modo que la composición total permanece virtualmente invariable. Puesto que dX es una diferencial completa, entonces:

$$dX = (\partial X/\partial n_1)_{n2,P,T}.dn_1 + (\partial X/\partial n_2)_{n1,P,T}.dn_2 \quad (4\text{-}17)$$

donde se define:

$$\overline{X_1} = (\partial X/\partial n_1)_{n2,P,T} = \text{X molar parcial del soluto y}$$
$$\overline{X_2} = (\partial X/\partial n_2)_{n1,P,T} = \text{X molar parcial del solvente} \quad (4\text{-}18)$$

de donde:

$$dX = \overline{X_1}.dn_1 + \overline{X_2}.dn_2 \quad (4\text{-}19)$$

y luego de integrar:

$$X = n_1.\overline{X_1} + n_2.\overline{X_2} \quad (4\text{-}20)$$

De esta manera, el valor molar parcial de la propiedad especificada para cada componente de una solución es equivalente a la contribución por mol hecha por tal constituyente al valor total de la propiedad en la solución.

Así, el volumen de una solución está dado por:

$$V = n_1.\overline{V_1} + n_2\overline{V_2} \quad (4\text{-}21)$$

en algunos casos raros, estas propiedades son estrictamente aditivas, en cuyo caso los valores molares parciales son iguales a los volúmenes molares de los componentes puros, y es una característica de las soluciones ideales. En la mayoría de los casos, los valores molares parciales varían con la concentración (soluciones no ideales). El ejemplo de los volúmenes molares parciales es particularmente ilustrativo. Supóngase que se agrega un mol de agua a una cantidad muy grande de alcohol etílico, el incremento de volumen sería de 0,014 L, mientras que el volumen molar del agua pura es 0,018 L. La razón de la diferencia es que las moléculas de etanol interactúan con las de agua en forma muy diferente a la que lo hacen con otras moléculas de etanol, y las de agua a su vez interactúan con las moléculas de etanol en forma diferente a lo que lo hace con otras de agua. Es decir, en una cantidad muy grande de etanol, el volumen molar parcial del agua es de 0,014 L. El efecto se puede ver muy bien en la **figura 4-5**.

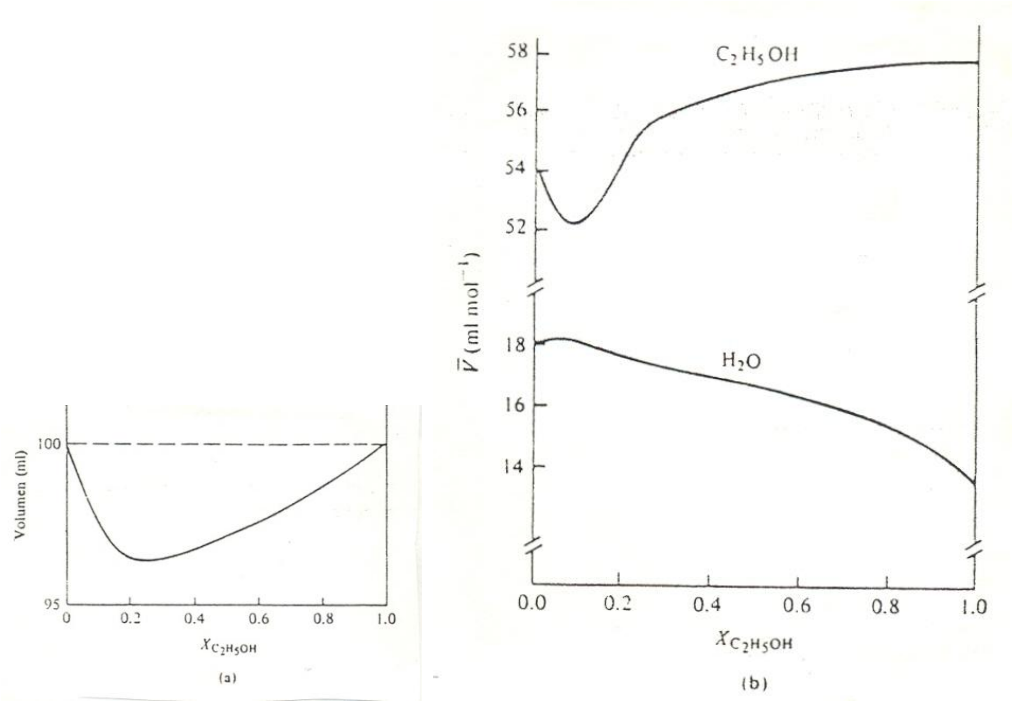



Figura 4-5: a) volumen total de solución de etanol-agua, en que se mezclan v mL de agua y 100-v mL de etanol, b) Volúmenes molares parciales de agua y de etanol en soluciones etanol-agua, en función de la fracción molar de etanol.

Sobre la base de las definiciones de arriba, el calor diferencial de disolución es la entalpía molar parcial de soluto $\Delta H_1$, y el calor diferencial de dilución, es la entalpía molar parcial del solvente, $\Delta H_2$, y la entalpía total de la solución es:

$$\Delta H = \overline{\Delta H_1}.n_1 + \overline{\Delta H_2}.n_2 \qquad (4\text{-}22)$$

El calor integral de disolución es el valor de $\Delta H$ por mol de soluto, $\Delta H/n_1$, es decir, es:

$$\Delta H/n_1 = \frac{n_2\overline{\Delta H_2}}{n_1} + \overline{\Delta H_1} \qquad (4\text{-}23)$$

de esta manera, el calor integral de disolución está relacionado con los calores molares parciales a la concentración dada.

Sobre el tema de propiedades molares parciales se volverá cuando se trate de soluciones no ideales.

# 5

# SEGUNDO Y TERCER PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA

Macroscópicamente se observa que existe una irreversibilidad esencial en los procesos que ocurren espontáneamente en la naturaleza, una dirección natural para la transformación que es necesario tener en cuenta si se intenta describir los procesos térmicos. La primera función del segundo principio de la termodinámica es expresar esta irreversibilidad. Por ejemplo, al poner en contacto un cuerpo caliente con uno frío, el calor fluye del cuerpo caliente al frío hasta que la temperatura se homogeniza. En cambio, no sucede espontáneamente el proceso inverso.

En segundo lugar, existe un límite inherente al rendimiento en la transformación de calor en trabajo, y es función del segundo principio expresar también esa limitación.

El segundo principio en su enunciado mas antiguo surgió precisamente de considerar el rendimiento o eficiencia de las máquinas térmicas. Así, el enunciado de Kelvin dice: ***"no es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la conversión completa de calor en trabajo"*** y resalta el rendimiento de la conversión de calor en trabajo. El ***teorema de Carnot***[12] prueba que el máximo rendimiento (o eficiencia) posible de una máquina térmica funcionando entre las temperaturas $T_1$ y $T_2$ ($T_2 > T_1$) (V. Figura 5-1) es:

Figura 5-1: Esquema de una máquina térmica.

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{\text{trabajo realizado por la máquina}}{\text{calor absorbido de la fuente caliente}} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (5\text{-}1)$$

donde $q_1$ es el calor cedido por la máquina a la fuente fría, y $q_2$ el calor tomado de la fuente caliente. De modo que para que el rendimiento fuera la unidad, $T_1$ debería ser 0 K.

El enunciado de Clausius: ***"no es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo frío a otro más caliente"*** hace hincapié en la irreversibilidad de la naturaleza. Ambos enunciados son equivalentes. El enunciado de Clausius se puede unir al rendimiento de un refrigerador (Figura 5-2):

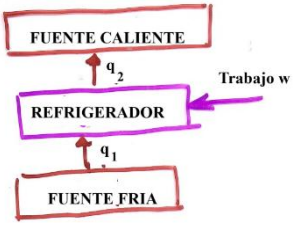



Figura 5-2: Esquema de una máquina refrigerante.

$$\eta_{refr.} = \frac{q_1}{w} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \qquad (5\text{-}2)$$

donde w es el trabajo entregado a la máquina para extraer la cantidad de calor $q_1$ de la fuente fría. Observar que:

$$w = q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} \qquad (5\text{-}3)$$

y si $T_1 \to 0$ K, $w \to \infty$, lo que implica que para extraer calor de una fuente en el cero absoluto, es necesario entregar a la máquina un trabajo infinito. Obviamente, esto es imposible, y significa que ***el cero absoluto de temperaturas es inaccesible*** (de hecho, éste es uno de los enunciados alternativos del ***tercer principio de la termodinámica***, que se verá más adelante). Se ha llegado mediante técnicas refinadas a obtener temperaturas que difieren de 0 K en unas pocas milésimas de grado, pero no es posible llegar a él.

Es interesante señalar que el primer y segundo principio implican la imposibilidad de dos formas diferentes de

[12] No lo demostramos en este curso debido a la necesidad de economizar espacio por la cantidad de temas a tratar. Si está interesado, puede ver la demostración en cualquier libro de termodinámica.

movimiento perpetuo. El primer principio no permite el movimiento perpetuo de primera clase: una máquina no puede funcionar continuamente creando su propia energía (debido a que la energía se conserva). El segundo principio prohíbe el movimiento perpetuo de segunda clase: no puede construirse una máquina que funcione continuamente usando la energía de una sola fuente térmica. Esta máquina no viola el primer principio.[13]

Un modo posible de obtener un movimiento perpetuo seria eliminar todos los efectos disipativos como el rozamiento, viscosidad y resistencia eléctrica, de modo que una vez iniciado el movimiento en algún aparato persista de modo continuo. Este sería el movimiento perpetuo de tercera clase. No esta prohibido por ninguno de los principios enunciados, pero por experiencia es imposible obtenerlo en cualquier sistema regido por leyes clásicas. La superconductividad, flujo de corriente eléctrica sin pérdida, y la superfluidez, flujo sin viscosidad de una forma del helio liquido, son esencialmente efectos cuánticos macroscópicos.

## ENTROPÍA

En el teorema de Clausius se demuestra que, en cualquier proceso cíclico en un sistema aislado, si éste se desarrolla en forma completamente reversible, la integral:

$$\oint_{rev} \frac{dq}{T} = 0 \qquad (5\text{-}4)$$

mientras que si hay algún paso irreversible (y consecuentemente espontáneo)

$$\oint \frac{dq}{T} > 0 \qquad (5\text{-}5)$$

Al tener una función que indica de esta forma cuándo hay procesos espontáneos, conviene definirla como una nueva función termodinámica. Se la llama ***"entropía"*** y se la nota con S:

***Definición:*** $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ (5-6)

para una transformación infinitesimal reversible. Para una dada transformación reversible finita, la variación de entropía viene dada por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (5\text{-}7)$$

La entropía es una función de estado, es decir, no depende del camino seguido sino sólo de los estados inicial y final. Consecuencia de la ecuación (5-6) es que una transformación adiabática es también isoentrópica.

Las unidades de entropía son energía.temperatura$^{-1}$. Las ***"unidades de entropía"*** (u.e.) son calorías/K. En el sistema internacional, la entropía se expresa en J/K, con la relación:

1 u.e. = 4,186 J/K

## ENTROPIA EN TRANSFORMACIONES IRREVERSIBLES

Como la entropía es una función de estado, la variación de S que acompaña a cualquier cambio de estado debe siempre ser la misma, independientemente del modo en que se hace dicho cambio, si los estados inicial y final son los mismos. Sin embargo, sólo cuando el cambio tiene lugar reversiblemente, la variación de S esta relacionada con la transferencia de calor por la ecuación

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (5\text{-}8)$$

El segundo principio puede enunciarse, en función de la entropía, en la forma siguiente: ***"no se producirán transformaciones en las cuales la entropía de un sistema aislado disminuya"*** o ***" en cualquier transformación que se produzca en un sistema aislado, la entropía del sistema aumenta (transformaciones irreversibles) o permanece constante (transformaciones reversibles)".***

[13] No obstante, siempre hay alguien que pretende haber inventado una máquina de movimiento perpetuo, Algunas son muy ingeniosas, pero hasta ahora ninguna funcionó. Si alguien creara una que funcione, primero debería convencer a las oficinas de patentes, y después ir a recoger el premio Nobel de física.

Además, si un sistema aislado se encuentra en un estado tal que su entropía tiene un valor máximo, cualquier cambio de estado debe necesariamente implicar una disminución de entropía y consecuentemente dicho cambio no se podrá producir. La condición necesaria de equilibrio de un sistema aislado es entonces que su entropía sea máxima.

La entropía de un sistema no aislado puede disminuir en un proceso real, pero siempre estará acompañado de un aumento de entropía en otros sistemas relacionados o en el medio ambiente, con el cual interactúa, de modo que la entropía total aumenta.

## CONSIDERACIONES FILOSOFICAS ACERCA DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Las consideraciones anteriores llevaron a Clausius a concluir que, considerando al universo como un sistema aislado (¿Y qué puede existir fuera del universo?) y al estar ocurriendo en él constantemente procesos espontáneos, entonces el universo no tiene existencia infinita, ya que la entropía aumenta siempre por degradación de la energía existente, y si el universo fuera de edad infinita ya habría llegado al máximo de entropía, con toda la energía disponible degradada, y estaríamos en la situación de la *"muerte térmica del universo"*.

Por otro lado, según Clausius, el universo tiende a ese máximo monótonamente, por lo que, en algún momento, se llegará a un estado de entropía máxima, con toda la materia y energía engullidas por los agujeros negros y la temperatura uniforme en todo el universo. Entonces, ningún proceso espontáneo podrá existir.

De hecho, la edad del universo no es infinita, se estima entre 15.000 y 20.000 millones de años, desde el momento que ocurrió la Gran Explosión (*Big Bang*) en que se creó el espacio, la materia, la energía y el tiempo.

Las teorías actuales acerca de los agujeros negros también parecen dar la razón a Clausius. Sin embargo, se ha atacado esta hipótesis de Clausius desde varios enfoques distintos:

1) Se ha afirmado que las leyes físicas válidas para la porción del universo en que estamos no tienen por qué ser ciertas para todo el resto del universo, y que en otros lados podría no ser válido el segundo principio. Sin embargo, el segundo principio es de naturaleza macroscópica, y como veremos, estadística, y consecuentemente es más válido cuanto mayor es el sistema y más son las partículas a las que se aplica. Además, la física actual ha reafirmado la validez universal de las leyes a que nos referimos.

Debe aclararse que algunos científicos afirman que los principios de la termodinámica son válidos en realidad para partículas interactuando con fuerzas de corto alcance, como las de van der Waals, mientras que ante fuerzas de largo alcance como las gravitatorias podrían no ser válidos.

2) Engels, en su *"Dialéctica de la Naturaleza"*, refuta calurosamente la tesis de Clausius porque implica que el universo, que es, según la cosmología de su época (totalmente obsoleta en la actualidad) *"infinito en tiempo y en espacio"*, con todo lo que contiene, incluso energía, fue creado de la nada, y además, que la energía es destructible, si no cuantitativamente, al menos en forma cualitativa, al degradarse en entropía, por lo que es creable también. Sus palabras son: *"sea cual fuere la forma en que aparece la segunda tesis de Clausius, etc., en todo caso, de acuerdo con ella, la energía se pierde, si no cuantitativamente, cualitativamente. La entropía no puede destruírse en forma natural, pero si puede crearse. El reloj mundial, al principio, debe tener cuerda, luego andará hasta llegar a un estado de equilibrio, y solo un milagro lo puede sacar de ese estado y nuevamente hacerlo marchar. La energía gastada en darle cuerda desapareció, por lo menos, en forma cualitativa y puede ser restituída solamente mediante un estímulo desde fuera. Esto significa que la cantidad de movimiento que hay en el universo, o la energía, no es siempre igual; significa que la energía debió ser creada; significa que es creable; significa que es destruíble ¡Ad absudum!*" (F. Engels, "*Dialéctica de la Naturaleza"*, Moscú (1953)).

Dada la antigüedad de esta refutación, es asombroso que aún se siga usando, porque a) el universo no es infinito en tiempo, b) tampoco lo es en espacio, ya que es ilimitado, pero no infinito, c) todo el universo surgió de la nada en el *Big Bang*, d) si es cerrado, volverá a desaparecer en la nada en la Gran Implosión (*Big Crunch*), e) la teoría cosmológica usada por Engels está superada hace mucho tiempo.

Este es un ejemplo del daño que se hace a la ciencia cuando se usan argumentos filosófico-políticos en ella. Todavía después de la II Guerra Mundial, en la URSS se prohibían las teorías de Einstein, porque decía que el universo no era infinito, contrariando a Marx y Engels. Y qué decir de la Alemania nazi, donde se lo prohibió por ser "pura basura judía".

3)Las religiones monoteístas principales afirman que como Dios es el creador del universo, y entonces es distinto de él, e interactúa con el universo, entonces éste no es un sistema cerrado. Obviamente, se trata básicamente de una cuestión de fe, y en este caso no puede hacerse una argumentación a favor o en contra desde un punto de vista científico. La postura es perfectamente aceptable en cuanto a posición filosófica personal, mientras no se trate de imponerla como posición científica.

El mezclar proposiciones científicas con filosóficas o religiosas es tan perjudicial con hacerlo con las políticas. El resultado es un gran perjuicio para la ciencia. El juicio de Galileo y la condenación de la teoría de la evolución son ejemplos de esto. Las opiniones políticas, religiosas o filosóficas son perfectamente respetables, mientras no traten de subordinar a ellas cosas que están en otro plano de la cultura, como la ciencia.

Debemos mencionar aquí que, si bien en otros términos, el problema abordado por el segundo principio de la termodinámica ya había sido tratado en la antigüedad clásica. Para los filósofos antiguos, la materia y la energía (incluida dentro del término *"movimiento"*, que involucraba en ese entonces todo fenómeno físico), eran eternas. Aristóteles, en su Física (Libro VIII) propone como razón de la existencia actual del "movimiento", la existencia de un ente llamado *"motor inmóvil"*, capaz de producir alteraciones en otros cuerpos sin sufrir a su vez ninguna modificación de su estado

de reposo. Una tesis no muy alejada de la religiosa...

A lo largo del siglo XXI, y juzgando con criterios exclusivamente científicos, la opinión de Clausius parece cada vez mas firmemente apoyada.

## ALGUNAS CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Como se vio, en un sistema aislado, la entropía en un cambio infinitesimal es:

$$dS \geq 0 \qquad (5\text{-}9)$$

donde dS se refiere al total del sistema aislado, o a un sistema más su medio ambiente.

Obsérvese que la ecuación anterior puede en rigor escribirse como $dS/dt \geq 0$, donde t es el tiempo. Como en los procesos reales S sólo puede aumentar, ello implica que t también debe hacerlo. Es decir, el incremento de entropía puede considerarse la ***"flecha directriz del tiempo"***. La imposibilidad de tener decrementos espontáneos de entropía hace también imposible retroceder en el tiempo.

Nótese que la entropía de un sistema no aislado puede aumentar o disminuir. Así, los organismos vivos, por ej., están *"abiertos"* a su medio ambiente, intercambiando con él materia y energía, y consecuentemente pueden crecer disminuyendo su entropía, y los objetos astronómicos como el Sol están perdiendo continuamente calor como radiación y también pueden estar ganando materia como polvo y gases, o perdiéndola como radiación, protones, electrones, neutrinos, etc. Sólo tomando uno de tales sistemas junto con su medio ambiente, se tiene un incremento positivo de entropía.

El segundo principio implica entonces que para un sistema ***aislado*** existe una función, la entropía, que sólo puede crecer en el transcurso del tiempo. Esta ley entonces proporciona un ***principio universal de evolución macroscópica.***

## VARIACIONES DE ENTROPIA EN LOS CAMBIOS DE ESTADO

Cuando una sustancia cambia de estado, ya sea pasando de líquido a vapor, o de sólido a líquido, o de sólido a vapor, y sus transformaciones inversas, y aún cuando pasa de una forma cristalina a otra, se produce un intercambio de calor con su medio ambiente, que en general se denomina *"entalpía de la transformación"* $\Delta H_{transf.}$ Este intercambio de calor se produce a una temperatura constante del sistema, característica del proceso. Por ejemplo, el $\Delta H_{vap.}$ durante la evaporación a la temperatura de ebullición $T_{eb}$. La variación de entropía del sistema, cuando ocurre una transformación de estado, es:

$$\Delta S_{transf.} = \frac{\Delta H_{transf.}}{T_{transf.}} \qquad (5\text{-}10)$$

## VARIACION DE LA ENTROPIA EN UN PROCESO CUALQUIERA EN UN GAS IDEAL

En un proceso cualquiera: $\Delta E = q + w$, que en el caso de gases ideales se transforma en $\Delta E = q - P\Delta V$ de donde:

$$d'q_{rev} = dE + PdV \qquad (5\text{-}11)$$

por lo que:

$$dS = \frac{d'_{rev.}}{T} = \frac{dE + PdV}{T} \qquad (5\text{-}12)$$

y como:

$$dE = nc_V dT \text{ y } P = nRT/V \quad \text{(esto último para gases ideales)} \qquad (5\text{-}13)$$

entonces:

$$dS = nc_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = nc_V d(\text{Ln } T) + nRd(\text{Ln } V) \qquad (5\text{-}14)$$

y suponiendo que $c_V$ es independiente de la temperatura, lo que se cumple aproximadamente si los límites de integración no están muy alejados entre sí:

$$\Delta S = nc_V \text{ Ln } (T_2/T_1) + nR \text{ Ln } (V_2/V_1) \qquad (5\text{-}15)$$

ecuación válida para cualquier proceso. Si éste es a volumen constante:

$\Delta S_V = nc_V \text{ Ln } (T_2/T_1)$ (5-16)

En forma análoga, se puede encontrar que para cualquier proceso:

$\Delta S = nc_P \text{ Ln } (T_2/T_1) - nR \text{ Ln } (P_2/P_1)$ (5-17)

con lo que en un proceso a presión constante:

$\Delta S_P = nc_P \text{ Ln } (T_2/T_1)$ (6-18)

y en uno a temperatura constante:

$\Delta S_T = nR \text{ Ln } (V_2/V_1) = -nR \text{ Ln } (P_2/P_1)$ (6-19)

## LA ENTROPIA DE VAPORIZACION COMO EXPANSIÓN ISOTÉRMICA

Considérese como modelo de un líquido normal a un conjunto de moléculas cercanas unas con otras, en comparación con el empaquetamiento mucho menos compacto de las moléculas en fase gaseosa. Esta descripción molecular no es aplicable a todos los liquidos, ya que hay grandes diferencias de estructura. Así, por ejemplo, un metal líquido se comporta como un conjunto de iones metálicos sumergidos en un fluido constituido por electrones, mientras que el vapor está constituido por átomos del metal, con estructura que es muy diferente a la del liquido.

Considérese también que la contribución de entropía de rotación y vibración de las moléculas es aproximadamente la misma para las moléculas en fase liquida y vapor. Esta consideración se puede justificar con dos hechos: primero, que la contribución de rotación y vibración a la entropía no es muy grande, por lo que la mayor contribución a ésta será la de traslación, y segundo, que tanto los líquidos monoatómicos (cuya entropía es solamente de traslación) como los poliatómicos (cuya entropía tiene contribuciones rotacionales y vibracionales) obedecen a la regla de Trouton, y por consiguiente la entropía de vaporización debe ser originada solamente por la modificación de las restricciones a la traslación de las moléculas.

Las moléculas en fase líquida pueden considerarse como moléculas gaseosas que sólo pueden moverse dentro de una celdilla limitada por las moléculas vecinas, celdilla que no tendrá forma definida, debido a que las moléculas vecinas se están moviendo continuamente (**Figura 8-4)**. En promedio, para un mol de moléculas, la celdilla tendrá un volumen llamado volumen libre, $v_L$. Cuando las moléculas del líquido se vaporizan, pasan a ocupar un volumen total $v_{vap}$.

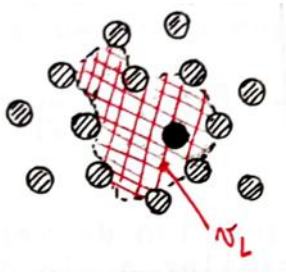



Figura 8-4: Celdilla en un líquido, constituida para la molécula negra por la zona grisada.

Puede interpretarse entonces la vaporización como una expansión isotérmica e isobárica de un gas, desde el volumen libre al volumen molar de un gas a esa T y P:

$\Delta S_{vap} = R.\text{Ln } (v_{vap}/v_L) \approx 88 \text{ J/K.mol} \rightarrow v_{vap}/v_L \approx 10000$ (8-20)

Donde se usó la regla de Trouton, que establece que la entropía de vaporización (molar) tiene casi el mismo valor, aproximadamente 85-88 J/K·mol, para varios tipos de líquidos en sus puntos de ebullición (V. Tabla 5-I).

Tabla 5-I
Puntos de ebullición, calores de vaporización y entropías de vaporización de algunos líquidos.

| Líquido | $T_{eb}$ normal (°C) | $\Delta H_{vap}$ J/mol | $\Delta S_{vap}$ J/K.mol |
|---|---|---|---|
| helio | -268,9 | 0,100 | 24 |
| hidrógeno | -252,7 | 0,904 | 44,4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ácido acético | 118,2 | 24,393 | 62,3 |
| ácido fórmico | 100,8 | 24,099 | 59,0 |
| nitrógeno | -195,5 | 5,565 | 71,5 |
| oxígeno | -182,29 | 6,812 | 75,7 |
| argón | -185,58 | 6,653 | 76,1 |
| n-butano | -1,5 | 22,26 | 82,0 |
| sodio | 914 | 96,734 | 81,6 |
| naftaleno | 218 | 40,46 | 82,4 |
| metano | -161,4 | 9,272 | 82,8 |
| éter etílico | 34,6 | 25,982 | 86,6 |
| ciclohexano | 80,7 | 30,08 | 84,9 |
| $Cl_4C$ | 76,7 | 30,00 | 85,8 |
| HCl | -85,06 | 16,15 | 85,8 |
| cloruro estánnico | 112 | 33,05 | 85,8 |
| benceno | 80,1 | 30,765 | 87,0 |
| cloroformo | 61,5 | 29,50 | 87,9 |
| $H_2S$ | -59,6 | 18,83 | 88,3 |
| mercurio | 356,6 | 59,27 | 92,9 |
| plomo | 1692 | 187,86 | 95,4 |
| amoníaco | -33,4 | 23,26 | 97,1 |
| metanol | 64,7 | 35,27 | 104 |
| agua | 100,0 | 40,66 | 109 |
| etanol | 78,5 | 38,58 | 110 |

Esta ecuación indica que el valor de la entropía de vaporización se verá muy afectada por la relación $v_{vap}/v_L$.

El volumen de un vapor en el punto de ebullición está comprendido entre 20 y 30 L, según la temperatura de ebullición, con lo que $v_L$ cae entre 2 y 3 mL. Como el volumen de un mol de líquido es en promedio unos 100 mL, esto indica que el 2-3 % del volumen total del líquido es volumen libre. La comparación con otros métodos de determinación de volúmenes libres lleva a la conclusión de que este resultado es una aproximación aceptable, si bien no muy exacta.

Para que los valores de $\Delta S_{vap}$ fueran iguales para todos los líquidos, los estados inicial y final de la expansión deben ser los mismos. Si las temperaturas de vaporización son muy distintas, los volúmenes molares finales de los distintos gases serán diferentes y consecuentemente también el cambio de entropía. De allí la necesidad de fijar un volumen molar determinado y referir todos los vapores a éste.

Esta regla entonces corrige los errores debidos a los distintos volúmenes molares de los vapores, pero no los debidos a la organización del estado líquido.

## ENTROPIA Y REVERSIBILIDAD

Estas fórmulas son válidas para el sistema en cualquier proceso del tipo indicado, sin importar sin los procesos en si son o no reversibles. La distinción se hace cuando se consideran los estados finales: en general, el estado final será distinto si se llega a él por un camino reversible que si lo hace por uno irreversible. En particular, debe tenerse en cuenta la variación de la entropía del medio ambiente.

En los procesos adiabáticos, como d'q = 0, $\Delta S_{adiab} = 0$.

En un proceso reversible, el calor será proporcionado (o tomado) reversiblemente por el medio ambiente, cuya temperatura será sólo infinitesimalmente distinta de la del sistema. Por consiguiente, en cada paso, la variación de entropía del sistema y el medio serán de igual magnitud y signo opuesto, ya que el calor tomado por uno es cedido por el otro a temperatura prácticamente igual. De aquí se concluye que la suma de las variaciones de entropía del sistema y el medio, ***en procesos reversibles***, será nula, es decir, $\Delta S_{sist} = -\Delta S_{m.amb.}$.

Cuando se produce espontáneamente un proceso, es por que no está compensado, es decir, no existe una sucesión de equilibrios, sino que existe una fuerza directriz que hace que el proceso vaya hacia uno u otro lado.

El incremento de entropía del medio ambiente será:

$$\Delta S_{m.a.} = q_{(i)}/T_{m.a.} \qquad (5\text{-}20)$$

donde $q_{(i)}$ es el calor cedido o tomado por el medio ambiente en forma irreversible y $T_{m.a.}$ la temperatura del medio ambiente, independientemente de si el proceso en el sistema es o no reversible. El incremento total será entonces, para un proceso irreversible de A hasta B:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{m.a.} > 0 \qquad (5\text{-}21)$$

Un criterio de espontaneidad de un proceso está dado entonces por el signo de $\Delta S_{tot}$. Si es positivo, el proceso ocurre espontáneamente, si es negativo, ocurre espontáneamente en sentido opuesto al previsto al hacer los cálculos, y si es nulo, el sistema está en equilibrio.

En un ciclo de un motor, por ejemplo, de (5-20) sale que:

$$q_{(i)} = T_{m.a.}\, \Delta S_{m.a.} \qquad (5\text{-}22)$$

que es el calor tomado desde la fuente caliente y que, si lo hubiera sido en forma reversible, se hubiera podido aprovechar para realizar un trabajo. Sin embargo, como el proceso se realizó en forma irreversible, $q_{(i)}$ fue transferido o degradado a una fuente fría a una temperatura inferior, donde su utilidad para el trabajo disminuyó. Si en cualquier ciclo se toma una cantidad de calor $q_2$ de una fuente caliente a una temperatura $T_2$ y se cede una cantidad de calor $q_1$ a una fuente fría a la temperatura $T_1$, el trabajo obtenido, si el proceso es reversible, será

$$w_{rev} = q_2 - q_1; \qquad (5\text{-}23)$$

mientras que si es hecho en forma irreversible, será

$$w_{irrev} = q_2 - (q_1 + T_1 \Delta S_{total}). \qquad (5\text{-}24)$$

Consecuentemente, el incremento total de entropía se puede tomar como una medida de la irreversibilidad del proceso.

## INTERPRETACION ESTADISTICA DE LA ENTROPIA

## PROBABILIDAD TERMODINAMICA

Se denomina microestado de un sistema, a la distribución particular de sus moléculas componentes entre los diversos niveles de energía permitidos, de modo que sumando las energías de todas las moléculas se tiene la energía total del sistema. Un dado macroestado puede ser representado por varios microestados diferentes, con la condición de que la energía total sea la misma en cada uno de ellos (V. Figura 5-3).

En un sistema aislado, la energía total y el número de partículas total N son constantes, de modo que los únicos microestados posibles del sistema son aquéllos que satisfacen estas condiciones.

Obviamente, los microestados posibles se van sucediendo dinámicamente por el intercambio de energía entre las partículas componentes.

Un postulado fundamental de la termodinámica estadística es que ***"todos los microestados posibles de un conjunto aislado son equiprobables"***.

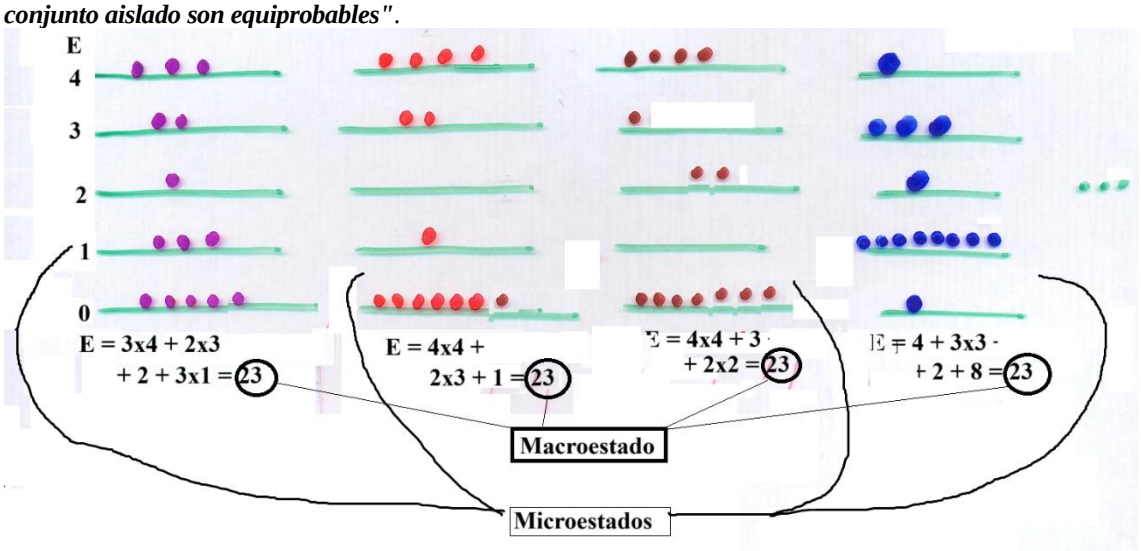



Figura 5-3: diferencia entre microestado y macroestado. Diversas formas de acomodar 14 moléculas en cinco niveles de energía (microestados) para dar el mismo macroestado (E = 23)

El número de microestados igualmente probables que corresponde a un determinado macroestado k se denomina ***"probabilidad termodinámica"*** del macroestado y se nota $\mathbf{W_k}$ (W viene de *Wahrscheinlichkeit*, probabilidad, en alemán) (Este concepto fué desarrollado por el físico austríaco Ludwig Boltzmann). A veces se usan otros símbolos (como $\boldsymbol{\Omega}$) y se llama ***"recuento estadístico"***.

Para la mayoría de los macroestados de un conjunto muy grande de partículas, la probabilidad termodinámica es un número muy grande. El número total $\Omega$ de posibles microestados de un sistema que puede distribuir su energía en k modos diferentes, p.ej. rotación, traslación, vibración, etc. (caracterizando un dado macroestado), o probabilidad

termodinámica del sistema, es el producto de las probabilidades termodinámicas de cada modo del conjunto, extendida a todos los modos posibles:

$$\Omega = \prod_k \Omega_k \qquad (5\text{-}25)$$

## INTERPRETACION ESTADISTICA DE LA ENTROPIA Y TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

La entropía total de un conjunto formado por dos sistemas diferentes, es igual a la suma de las entropías $S_1$ y $S_2$ de los sistemas individuales, ya que es una propiedad extensiva:

$$S = S_1 + S_2 \qquad (5\text{-}26)$$

Por otra parte, si $\Omega_1$ y $\Omega_2$ son las probabilidades termodinámicas de los sistemas, y teniendo en cuenta que para cada microestado de uno de esos sistemas, el otro puede estar en cualquiera de sus posibles microestados, el número $\Omega$ de microestados posibles simultáneamente en los dos sistemas es el producto:

$$\Omega = \Omega_1.\Omega_2 \qquad (5\text{-}27)$$

Consecuentemente, la entropía no puede ser simplemente proporcional a la probabilidad termodinámica, y para determinar la forma de la relación funcional entre S y $\Omega$, suponemos que S es una función $S = J(\Omega)$ tal que:

$$J(\Omega_1) + J(\Omega_2) = J(\Omega_1.\Omega_2) \qquad (5\text{-}28)$$

Tomando derivadas parciales:

$$dJ(\Omega_1)/d\Omega_1 = \Omega_2\, J'(\Omega_1.\Omega_2) \qquad (5\text{-}28)$$

$$dJ(\Omega_2)/d\Omega_2 = \Omega_1\, J'(\Omega_1.\Omega_2) \qquad (5\text{-}30)$$

y

$$J'(\Omega_1.\Omega_2) = \frac{d\,J(\Omega_1)}{\Omega_2\, d\Omega_1} = \frac{d\,J(\Omega_2)}{\Omega_1\, d\Omega_2} \qquad (5\text{-}31)$$

entonces:

$$\Omega_1 \frac{d\,J(\Omega_1)}{d\,\Omega_1} = \Omega_2 \frac{d\,J(\Omega_2)}{d\,\Omega_2} \qquad (5\text{-}32)$$

como $\Omega_1$ y $\Omega_2$ son independientes, la única forma que dos funciones, cada una de ellas de una variable independiente de la otra, sean iguales, es que ambas sean iguales a una misma constante, denominada $k_B$:

$$\Omega \frac{d\,J(\Omega)}{d\Omega} = k_B \qquad (5\text{-}33)$$

por lo que:

$$d\,J(\Omega) = k_B.\, d\Omega/\Omega \quad y \quad J(\Omega) = S = k_B \ln \Omega + \text{constante} \qquad (5\text{-}34)$$

El valor de $k_B$ debe elegirse de manera que los valores clásico y estadístico de la entropía coincidan. Puede demostrarse que $k_B = k$ = constante de Boltzmann = $R/N_A$.

La constante de integración debe ser cero, para que los valores obtenidos sean congruentes con el tercer principio de la termodinámica, que dice, en su enunciado dado por Planck en 1911: ***"la entropía de toda sustancia pura sólida perfectamente cristalizada, en equilibrio termodinámico en el cero absoluto de temperaturas, es cero"***. En realidad, la consecuencia de las experiencias que llevaron a la formulación del tercer principio de la termodinámica es que la entropía de todas las sustancias puras, en su forma estable a 0 K y perfectamente cristalizadas es igual a una constante (la misma para todas). *Por conveniencia*, se toma a esta constante igual a cero. Es decir:

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \qquad (5\text{-}35)$$

Este concepto permite entonces definir ***entropías absolutas***, a diferencia de otras propiedades termodinámicas como E y H. De modo que:

$$S = k \ln \Omega \qquad (5\text{-}36)$$

conocida como ***ecuación de Boltzmann - Planck***. Examinemos sus consecuencias.

Este resultado es del dominio de la ***Termodinámica Estadística***, una disciplina muy útil para la interpretación de los resultados termodinémicos a nivel microscópico, pero que debido al objetivo de este curso queda fuera del alcance del presente apunte. Se remite al lector interesado a cualquier libro de fisicoquímica moderno.

## CONSECUENCIAS DE LA ECUACION DE BOLTZMANN-PLANCK

Si es posible preparar un conjunto de partículas tales que energéticamente sólo tuvieran un microestado accesible, $\Omega = 1$ y $S = 0$. Este sistema está perfectamente ordenado, ya que el estado de cada partícula está unívocamente especificado. Si existe más de un microestado posible, $\Omega > 1$ y $S > 0$, en cuyo caso no es posible expresar unívocamente el estado de una partícula, ya que su estado particular puede ser distinto cuando el sistema está en diferentes microestados. Así, el sistema se hace más desordenado cuantos más microestados hay disponibles, por lo que ***la entropía de un sistema puede considerarse como una medida del desorden del sistema a nivel molecular.***

Esto permite establecer el enunciado del segundo principio de la termodinámica según Boltzmann: ***"la naturaleza tiende hacia el estado más probable, que es el de máxima entropía"***.

Considérese el razonamiento precedente desde el siguiente punto de vista: cuando el sistema está determinado unívocamente, conocemos exactamente todo de él. Pero a medida que $\Omega$ aumenta, disminuye la cantidad de información disponible, ya que cada vez conocemos menos de los detalles microscópicos del sistema. Por ello, también puede asimilarse el aumento de entropía con la disminución de la información que puede obtenerse de un sistema. Este concepto es muy útil tanto en cosmología (donde sirve para la interpretación de fenómenos asociados con agujeros negros) como en informática, donde sirve para estudiar la pérdida de información en ordenadores.

Experimentalmente se ha encontrado que muchas sustancias puras cristalinas no presentan entropía nula en 0 K, y ello se debe a un desorden en la red cristalina. Son especialmente propensas a esto moléculas con extremos parecidos, como CO y NO, en que el orden perfecto cristalográfico es, p.ej:

CO.CO.CO.CO.CO.CO
CO.CO.CO.CO.CO.CO
CO.CO.CO.CO.CO.CO
...

Sin embargo, a veces se producen fallas de ordenación del tipo:

CO.CO.CO.CO.CO.CO
CO.**OC**.CO.CO.CO.CO
CO.CO.CO.CO.**OC**.CO
**OC**.CO.CO.CO.CO.**OC**
...

Si hay dos formas de colocar a las moléculas, la primera molécula puede colocarse de 2 formas, la segunda también de 2 formas, por cada una de las formas en que se acomodó la primera, la tercera, de dos formas por cada una de las cuatro formas en que se acomodaron las dos primeras, etc., es decir, para un mol:

$$\Omega = 2x2x2x2x... = 2^{N_A}$$

para un número de Avogadro de moléculas, y:

$$S = k \ln 2^{N_A} = N_A.k \ln 2 = R \ln 2 = 5{,}76 \text{ J/K mol} \qquad (5\text{-}37)$$

y éste es el valor aproximado que se observa en estos casos.

## ENTROPIA DE MEZCLA

Supongamos que mezclamos $N_1$ partículas de sustancia 1, $N_2$ de sustancia 2, etc, de modo que no hay reacción química. Entonces:

$$N_A = N_1 + N_2 + N_3 + ... = \Sigma N_i \qquad (5\text{-}38)$$

Además, supongamos que ***la mezcla es ideal***, es decir, que no existe interacción entre las partículas 1 y 2, la 1 y la 3, etc., o que, en su defecto, estas interacciones son iguales entre partículas iguales que entre partículas distintas.

Un ejemplo es la mezcla de gases no interactuantes, o entre metales fundidos del mismo tipo (ej Na y K) o entre hidrocarburos homólogos como hexano y heptano líquidos. Entonces:

$$\Omega = \frac{N_A!}{\Pi N_i!} \qquad (5\text{-}39)$$

es decir, es el cociente del número de ordenaciones posibles totales de las $N_A$ partículas, y el número de permutaciones entre partículas iguales. Utilizando la ecuación de Boltzmann-Planck:

$$S(\text{mezcla}) = k \ln \Omega = k (\ln N_A! - \Sigma \ln N_i!)$$

y usando la aproximación de Stirling:

$$\text{Ln } x! = x \text{ Ln } x - x \qquad (5\text{-}40)$$

$$\Delta S \text{ (mezcla)} = k [N_A \ln (N_A) - \cancel{N_A} - \Sigma N_i \ln (N_i) - \cancel{\Sigma N_i} ] = k [N \ln N - \Sigma N_i \ln N_i ] = k [\Sigma N_i \ln N - \Sigma N_i \ln N_i] =$$

$$k \Sigma N_i \ln(N/N_i) = [- k \Sigma N_i \ln (N_i/N_A)](N_A/N_A) = -R \Sigma (N_i/N_A).\ln(N_i/N_A) \qquad (5\text{-}41)$$

pero $N_i/N_A = x_i$, la frección molar del componente i, por lo que:

$$\Delta S(\text{mezcla}) = -R \Sigma x_i \ln x_i \qquad (5\text{-}42)$$

Esto es el incremento de entropía al producir un mol de la mezcla. O sea, aún si no hay interacciones entre las moléculas, la entropía de mezcla es siempre mayor que la de los compuestos puros, ya que todos los $x_i$ son menores que la unidad. Además, aquí se ve la razón de exigir que los compuestos sean perfectamente puros para que cumplan el tercer principio de la termodinámica.

La entropía experimental de mezcla puede ser menor que la dada por la ecuación (5-42), si la atracción entre moléculas diferentes de la mezcla es mayor que la que hay entre moléculas iguales, como por ejemplo si uno de los componentes tiene carácter ácido y el otro un carácter básico. En este caso, el orden molecular en la mezcla es mayor que el previsto en la deducción de la ecuación precedente. La entropía experimental puede ser mayor, si al producirse la mezcla, las interacciones atractivas entre moléculas se debilitan, es decir, cuando la atracción entre moléculas iguales es mayor que entre moléculas de componentes distintos de la mezcla. (En cuyo caso el desorden molecular es mayor que el previsto en la deducción de la ecuación (6-42)).

## CALCULO DE ENTROPIAS ABSOLUTAS EN BASE AL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

La inaccesibilidad del cero absoluto de temperaturas indica que todas las sustancias estables a esa temperatura deben tener la misma entropía, puesto que, si hubiera dos estados con distinta entropía, se las podria aprovechar para idear un proceso para convertir a uno de ellos en el otro con una disminución de la temperatura, lo cual permitiría llegar a 0 K. Además, para que los resultados del cálculo estadístico de la entropía sean consistentes con la experiencia, debe postularse que ese valor debe ser nulo, lo que llevó a la enunciación del tercer principio de la termodinámica. Esto permite calcular las entropías absolutas de las distintas sustancias mediante el proceso de calentamiento de estas desde 0 K hasta la temperatura de referencia, que es habitualmente de 298,16 K (25 °C):

$$S_T - S_0 = S_T = \int_0^T \frac{d'q_{rev}}{T} \qquad (5\text{-}43)$$

En general, se puede calcular la variación de entropía para una fase homogénea que va de la temperatura $T_1$ a la $T_2$ como:

$$\Delta S_{1\text{-}2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P\, dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_P.d\,(\text{Ln } T) \qquad (5\text{-}44)$$

integración que puede realizarse si se conoce $c_p$ en función de T. A medida que se aumenta la temperatura, se producen cambios de fase, que deben tenerse en cuenta. Asi por ejemplo, el $N_2$ forma dos sólidos distintos, estables en diferentes intervalos de temperatura, como puede verse en la **Figura 5-4**. Como los $c_P$ no se suelen medir a temperaturas inferiores a los 15 K, que es la mínima temperatura alcanzable con hidrógeno líquido, se extrapola hasta 0 K. Así, desde 0 K hasta $T_1$ se tiene el sólido 1, y se calcula $\Delta S_1$ como:

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_1} c_{p1}.\, d\,(\text{Ln } T) \qquad (5\text{-}45)$$

A la temperatura $T_1$ ocurre un cambio de fase, formándose otra estructura cristalina, y en ello se consume cierta cantidad de calor $\Delta H_{1\to2}$. La variación de entropía asociada es:

$$\Delta S_{1\to2} = \frac{\Delta H_{1\to2}}{T_1} \qquad (5\text{-}46)$$

Entre $T_1$ y $T_2$ existe el sólido 2, cuya variación de entropía se calcula con una fórmula similar a la (5-45), integrando entre esas dos temperaturas y cambiando el subíndice 1 por 2. En $T_2$ ocurrirá otro cambio de fase, formándose líquido, con un cambio de entropía asociado que se calcula en forma similar a la ecuación (5-46), y así siguiendo hasta llegar a 25 °C. la suma de todos los cambios de entropía proporciona la entropía standard absoluta (calculada a 25 °C y 1 atm), $S°_{298}$, que se encuentra tabulada:

$$S°_{298} = \Delta S_1 + \Delta S_{1\to2} + \Delta S_2 + \Delta S_{fusion} + \Delta S_{liq} + \ldots \qquad (5\text{-}47)$$

Obviamente, si se desea saber la entropía absoluta de una sustancia a temperatura diferente de 298,16 K, basta con hallar el $\Delta S$ entre 298,16 K y la temperatura en cuestión y sumarla a $S°_{298}$.

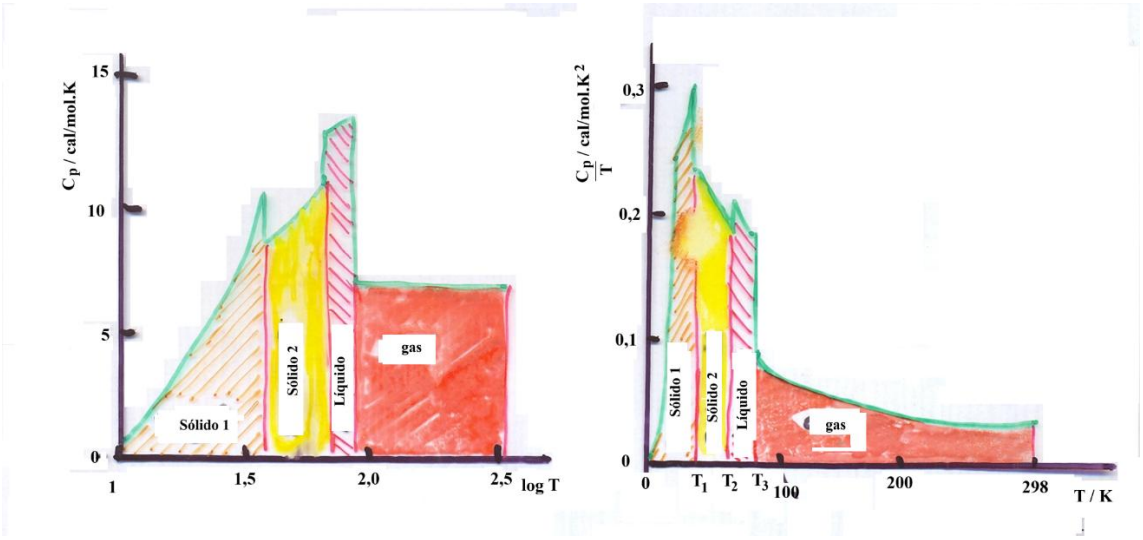



**Figura 5-4:** Determinación de la entropía absoluta del nitrógeno utilizando el tercer principio de la termodinámica.

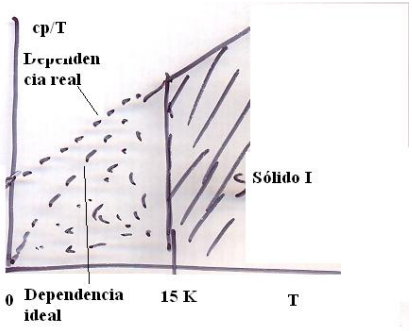



Figura 5-5: efecto de ignorar la dependencia real de cp/T con T, suponiendo que a 0 K S = 0. El pequeño triángulo entre ambas dependencias es la diferencia entre las entropías calculadas con la función de Boltzmann-Plank y el tercer principio.

La Tabla 5-II muestra valores dev entropíav absdoluta de varias sustancias.

Tabla 5-II

Entropías normales $S°_{298}$ de distintas sustancias a 1 atn y 298,16 K

| Sustancia | S / cal/mol.K | Sustancia | S / cal/ mol.K |
|---|---|---|---|
| **Sólidos** | | | |
| Al | 6,75 | NaCl | 17,3 |
| BaO | 16,8 | Ag | 10,21 |
| Ca | 9,95 | Pb | 15,51 |
| C (grafito) | 1,36 | Li | 6,70 |
| C (diamante) | 0,6 | Si | 4,47 |
| Fe | 6,47 | Sn | 12,3 |
| $I_2$ | 27,9 | | |
| **Líquidos** | | | |
| $Br_2$ | 36,4 | Hg | 18,5 |
| $H_2O$ | 16,72 | | |
| **Gases** | | | |
| $Cl_2$ | 53,31 | Metano | 44,50 |
| $F_2$ | 48,58 | Etano | 54,85 |
| He | 30,13 | Propano | 64,51 |
| $H_2$ | 31,21 | Etileno | 52,45 |
| $O_2$ | 49,00 | Acetileno | 48,00 |
| $H_2O$ | 45,11 | Benceno | 64,34 |
| HBr | 47,44 | Tolueno | 76,42 |
| HCl | 44,61 | Ciclohexano | 71,28 |
| $N_2$ | 45,90 | | |
| NO | 50,34 | | |
| $NH_3$ | 46,01 | | |
| CO | 47,30 | | |
| $CO_2$ | 51,06 | | |

## VARIACION DE LA ENTROPIA CON LA PRESION Y EL VOLUMEN

Sea un sistema cerrado en el que el único trabajo que se produce es el de expansión, entonces:

$$d'q = TdS = dE + PdV \qquad (5\text{-}48)$$

y despejando P:

$$P = T(\partial S/\partial V)_T - (\partial E/\partial V)_T \qquad (5\text{-}49)$$

y derivando con respecto a T:

$$(\partial P/\partial T)_V = T\underbrace{\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}}_{|\text{-(*)-}|} + (\partial S/\partial V)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \qquad (5\text{-}50)$$

pero:

$$dS = \frac{c_V.dT}{T} \rightarrow \partial S/\partial T = c_V/T = \frac{1}{T}.\frac{\partial E}{\partial T} \qquad (5\text{-}51)$$

y derivando con respecto a V:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T}.\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \qquad (5\text{-}52)$$

e introduciéndolo en (5-50, *), se obtiene:

$$(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T \rightarrow dS = (\partial P/\partial T)_V.dV \qquad (5\text{-}53)$$

ecuación que es completamente general y sirve para cualquier estado de la materia. Obsérvese que, si se trata de un gas ideal, entonces:

$$dS = nR\, d(\text{Ln } V) \qquad (5\text{-}54)$$

expresión ya hallada anteriormente. De forma similar, por diferenciación de la entalpía se puede obtener:

$$dS = -(\partial V/\partial T)_P.dP \qquad (5\text{-}55)$$

que también es válida para cualquier estado de la materia, y de la cual, si se introduce la condición de gas ideal, se obtiene:

$$dS = -nR\, d(\text{Ln } P) \qquad (5\text{-}56)$$

## CALCULO DE LA ENTROPIA EN REACCIONES QUIMICAS

La variación de la entropía en reacciones químicas puede calcularse, para el sistema, como:

$$\Delta S°_{sist} = (\Sigma nS°)_{productos} - (\Sigma nS°)_{reactivos} \qquad (5\text{-}57)$$

y para el medio ambiente, que sólo se entera de la reacción por el calor que recibe o entrega a la temperatura de la reacción:

$$\Delta S°_{m.a} = -\frac{\Delta H°}{T} \qquad (5\text{-}58)$$

Si la temperatura no es 298 K, aplicando la corrección

$$S_T = S° + \int_{298}^{T} \frac{c_P\, dT}{T} \qquad (5\text{-}59)$$

a cada uno de los componentes de la ecuación (5-54), se tiene:

$$\Delta S_{s,T} = \Delta S°_s + \int_{298}^{T} [(\Sigma nc_P)_{prod} - (\Sigma nc_P)_{rvos}]\, d(\text{Ln } T) = \Delta S°_s + \int_{298}^{T} \Delta c_P.d(\text{Ln } T) \qquad (5\text{-}60)$$

mientras que, para calcular la entropía del medio ambiente, se halla la entalpía de la reacción a la temperatura T con la ecuación de Kirchoff y se aplica la ecuación (5-58).

## COMPARACION ENTRE LA ENTROPIA ABSOLUTA CALCULADA A PARTIR DEL TERCER PRINCIPIO Y ESTADISTICAMENTE

La entropía absoluta de una sustancia se puede calcular a partir del tercer principio de la termodinámica como se ha visto, o estadísticamente con la ecuación de Boltzmann-Planck. Los resultados de algunos de esos cálculos se ven en la Tabla 5-III

Tabla 5-III

Comparación de la entropía absoluta de algunas sustancias calculada con la ecuación de Boltzmann-Planck ($S°_{B-P}$) y con el tercer principio de la termodinámica ($S°_{3-p}$) en J/K.mol.

| Gas | $S°_{B-P}$ | $S°_{3-p}$ | Diferencia | Gas | $S°_{B-P}$ | $S°_{3-p}$ | diferencia |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cl_2$ | 223,0 | 223,0 | 0,0 | $N_2O$ | 207,4 | 215,1 | 7,7* |
| CO | 185,4 | 193,3 | 7,9* | NO (a | 183,1 | 179,9 | 3,2* |
| HCl | 186,7 | 186,2 | 0,5 | 121,4K) | | | |
| HBr | 198,7 | 199,2 | 0,5 | $CH_4$ | 186,2 | 185,4 | 0,8 |
| $H_2O$ | 188,7 | 185,4 | 3,3* | $C_2H_4$ | 219,5 | 219,7 | 0,2 |

Las discrepancias hasta 0,8 J/K.mol son atribuibles a posibles errores experimentales, pero las discrepancias mayores (indicadas en azul con un asterisco) se deben al desorden en los cristales, que se discutió anteriormente. Ellas corresponden a las marcadas con un asterisco en la tabla precedente.

Por otro lado, ciertas sustancias son muy difíciles de cristalizar y forman en cambio vidrios[14], en los cuales hay un desorden molecular mayor, y consecuentemente no tendrán en esas condiciones entropía nula en el cero absoluto de temperatura. En estos casos de discrepancia, el valor correcto es el calculado con la ecuación de Boltzmann-Planck, en la cual no interesa el camino seguido hasta llegar a 298 K.

Puede verse que en general, la concordancia entre los valores hallados con ambos métodos, salvo los casos arriba apuntados, es satisfactoria.

## EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA Y LA VIDA
## LA TERMODINÁMICA DE NO EQUILIBRIO

El segundo principio de la termodinámica a escala molecular se analiza a través de la interpretación de Boltzmann: ***la entropía es una medida del "desorden molecular". La ley del crecimiento de la entropía es entonces una ley de desorganización progresiva.***

Una pregunta surge de inmediato: ¿Pueden interpretarse las estructuras biológicas en términos del orden de Boltzmann? Primero deben hacerse algunas definiciones de orden general para situar el problema mejor. En particular, la caracterización inambigua del ***orden biológico*** es delicada.

Aún en las células más simples, el desarrollo normal del metabolismo implica muchos miles de reacciones químicas acopladas, resultando una necesidad absoluta de coordinar todos esos procesos. Los mecanismos de coordinación constituyen un ***orden funcional*** extremadamente sofisticado.

Además, las reacciones biológicas necesitan catalizadores específicos, las enzimas, que son macromoléculas que tienen una organización espacial muy compleja. El organismo debe entonces sintetizar esas estructuras. Entonces, el orden biológico también es un ***orden estructural***. El orden biológico, tanto a nivel celular como supracelular, se manifiesta por una serie de estructuras y funciones acopladas de complejidad creciente. Este **carácter *jerárquico*** es una de las propiedades más características del orden biológico. Surge entonces la pregunta: ¿Cuáles son los factores responsables de la aparición y mantenimiento del este orden biológico?

El segundo principio de la termodinámica, cuando se aplica a seres vivos, debe incluir en el sistema al medio ambiente, porque los seres vivos son sistemas abiertos, es decir, intercambian materia y energía con el exterior. Consecuentemente, el crecimiento de entropía del sistema completo es perfectamente compatible con la disminución de entropía en el seno de un sistema vivo que da lugar a la formación de estructuras organizadas. Pero esta manera de ver no enseña nada sobre la evolución del sistema vivo en sí mismo, sobre los mecanismos que conducen a una organización molecular.

La respuesta está relacionada con un tipo particular de estructuras, las *"**estructuras disipativas**"*. Consideremos, en lugar de un sistema aislado, un sistema abierto que puede intercambiar con el exterior tanto materia como energía. En este caso, mientras que los reservorios externos de materia y de energía sean suficientemente grandes como para no modificarse en el tiempo, el sistema puede tender hacia un régimen constante diferente que el de equilibrio. Es un estado estacionario (que no cambia con el tiempo) de no equilibrio. Mientras que un sistema aislado en equilibrio está asociado a estructuras "en equilibrio"-un cristal, por ejemplo- un *sistema abierto "fuera de equilibrio"* será asociado a lo que se llaman *estructuras disipativas*. El principio del orden de Boltzmann, que da una buena descripción de los estados de equilibrio, no es aplicable en este caso. Las estructuras disipativas están asociadas a un principio de orden enteramente diferente, que se puede llamar *"**orden por fluctuación**"*, explicado por la termodinámica de los fenómenos irreversibles, o la ***termodinámica generalizada*** desarrollada hace relativamente pocos años por I. Prigogine y sus colaboradores de Bruselas. Si bien su desarrollo cae fuera del campo de este curso, se verá un resumen de sus bases.

Se ha visto que la entropía de un sistema aislado es máxima en el equilibrio termodinámico. Pero a causa de la estructura molecular del sistema, debe prestarse atención a las fluctuaciones. Un sistema macroscópicamente homogéneno no lo es a escala molecular. Las fluctuaciones de energía y posición de las partículas conducen a un apartamiento del máximo de entropía. Puede desarrollarse la entropía del estado fluctuante alrededor de su valor de equilibro $S_o$:

$$S = S_o + \partial S + \frac{1}{2}\partial^2 S + \ldots \qquad (5\text{-}61)$$

Como estamos en las vecindades del máximo, $\partial S = 0$ y $\partial^2 S < 0$. Para que el estado de referencia $S_o$ sea estable, es necesario que el exceso de entropía $\partial^2 S$ crezca con el tiempo, es decir,

$$d(\partial^2 S)/dt > 0, \qquad (5\text{-}62)$$

sin lo cual las fluctuaciones se amplificarían y el sistema se apartaría de su estado de referencia.

---

[14] Desde el punto de vista fisicoquímico, un sólido se entiende como un sólido cristalino, donde los átomos o moléculas se sitúan en un orden posicional repetitivo en tres dimensiones. Un vidrio tiene las propiedades de sólido en el sentido de tener forma y tamaño propios, pero sus moléculas no tienen un orden posicional repetitivo, sino que su ordenación se asemeja a la de un líquido con viscosidad extremadamente alta.

La termodinámica generalizada desarrollada por Prigogine permite expresar esta condición en términos de fluctuaciones de las velocidades de los fenómenos irreversibles y de fuerzas generalizadas, encontrándose:

$$\frac{d(\partial^2 S)}{dt} = \Sigma \partial J_\rho \, \partial X_\rho \qquad (5\text{-}63)$$

donde las $J_\rho$ son las velocidades de los fenómenos irreversibles, tales como la velocidad de una reacción química, de difusión, etc., y las $X_\rho$ las fuerzas correspondientes, llamadas afinidades en el caso de las reacciones químicas.

En las vecindades del equilibrio termodinámico se puede demostrar que la desigualdad (5-59) se satisface siempre. El sistema es estable y el principio de orden del Boltzmann domina aún si el sistema está temporalmente perturbado por una fluctuación. Pero lejos del equilibrio termodinámico esto no es necesariamente así. En presencia de apropiadas no linealidades, la desigualdad (6-59) puede cesar de ser verdadera y el sistema podrá evolucionar hacia un régimen diferente, en particular, hacia un régimen que origina estructuras ordenadas.

El comportamiento de los organismos vivos depende en gran parte precisamente de reacciones químicas no lineales (reacciones que comprenden etapas catalizadas por enzimas, control de la actividad de las mismas por procesos de activación e inactivación, etc.) y de fenómenos de transporte (pasaje de iones a través de membranas, difusión de los ARN[15] de transferencia a las vecindades de los ribosomas, etc.), y se ha demostrado que estas etapas no lineales pueden dar lugar a procesos de apartamiento del equilibrio y de inestabilidad que dependen del valor de los parámetros cinéticos y de las constantes de difusión. Estos pueden generar en el sistema comportamientos periódicos en el tiempo, una ruptura espontánea de la homogeneidad espacial o fenómenos aún más complejos.

Este comportamiento lejos del equilibrio no es universal. La aparición de comportamientos coherentes de este tipo exige condiciones particulares, mientras que en la vecindad del equilibrio el principio de Boltzmann es ***siempre*** válido.

El aporte de energía y materia a los organismos vivos se hace generalmente en situaciones de no equilibrio, los procesos internos ocurren con una serie de reacciones químicas y fenómenos de transporte no lineales y los materiales sintetizados o metabolizados son expulsados o enviados a otras partes de la célula para cumplir otras funciones. En suma, el funcionamiento de los sistemas biológicos parece llenar las condiciones necesarias para la aparición de estructuras disipativas.

En la dilucidación del rol de las estructuras disipativas en el mantenimiento de la vida, algunas reacciones enzimáticas han sido estudiadas en detalle desde el punto de vista de su cinética. Por ejemplo, la glucólisis, suficientemente conocida como para elaborar un modelo matemático, cuyo estudio detallado reveló que las reacciones presentan oscilaciones sostenidas, que pueden ser interpretadas como los ciclos límites estables en el tiempo (oscilaciones de período y amplitud constantes), originadas de la inestabilidad de un estado estacionario de no equilibrio, lo que indica que la glucólisis es una estructura disipativa temporal. Como se trata de reacciones esenciales para la energética de las células vivas, éste es un resultado importante.

En la actualidad se conocen muchos otros ejemplos de oscilaciones sostenidas, tanto para reacciones metabólicas como para la síntesis de las proteínas a nivel celular. También puede analizarse como estructura disipativa temporal la transmisión de impulsos nerviosos a nivel neuronal.

Otros procesos relacionados con la aparición de la vida y la agregación de células para formar organismos pluricelulares con estructuras diferenciadas pueden explicarse también mediante la termodinámica generalizada, pero su presentación exigiría un curso separado. La finalidad de este apartado es solamente llamar la atención sobre este aspecto de la termodinámica. Para mayor información, se recomiendan las siguientes obras:

I. Prigogine, "*Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes"*, 3rd Ed., J. Wiley (1967).
P. Glansdorff e I. Prigogine, *" Structure, stabilité et fluctuations"*, Masson, Paris, (1971).
F. Jacob, *"La logique de la vie"*, Gallimard, Paris (1970)
J. Monod*"Le Hassard et la Necesité"* Seuil (1970)
L. von Bertalanffy, *"Les problèmes de la vie"*, Gallimard, Paris (1969).
A. Lwolf, *"L'Ordre biologique"*, Laffont (1969).

[15] Ácido ribonucleico.

# 6
# EQUILIBRIO QUIMICO

## ENERGIA LIBRE DE GIBBS O ENTALPIA LIBRE

Consideremos una reacción que ocurre a presión y temperatura constantes. La variación de entropía del universo es entonces:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{m.a} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T} \qquad (6.1)$$

Ya que el universo se entera de lo quje ocurre en el sistema al recibir la entalpía del sistema a la temperatura del universo: $\Delta S_{m.a} = - \Delta H_{sist}/T_{m.a,}$ que es la misma de la T del sistema.

Multiplicando por -T:

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} \qquad (6.2)$$

Esta es una función de estado ***exclusiva del sistema***, con dimensión de energía, y tendrá el signo opuesto que el $\Delta S_{univ}$, por lo que será negativa cuando la entropía del universo aumente, es decir, cuando se produzcan transformaciones espontáneas, y positiva cuando la transformación no sea espontánea. En el equilibrio, debe ser nula. Su importancia es tal que se le asigna un símbolo y un nombre: ***energía libre de Gibbs*** (en textos de origen estadounidense), ***entalpía libre*** (en textos europeos) o *potencial termodinámico isotérmico isobárico* (en textos de origen ruso). El símbolo usual es G. En libros algo antiguos, se usa F (de *Free energy*). El nombre ***"entalpia libre"*** es más riguroso, pero poco usado en América. Su importancia radica en que, en base a información exclusiva del sistema, permite predecir su evolución. Se define entonces a la energía libre (de Gibbs) como:

$$G = H - TS \qquad (6.3)$$

para procesos a presión constante. Puesto que H, T y S son funciones de estado, también lo es G. Reemplazando H = E + PV se tiene:

$$G = E + PV - TS \qquad (6.4)$$

y diferenciando:

$$dG = dE + VdP + PdV - TdS - SdT \qquad (6.5)$$

y considerando procesos a presión y temperatura constantes (de donde viene el nombre ruso), entonces dP y dT son nulos y:

$$dG = dE + PdV - TdS \qquad (6.7)$$

pero por definición de entropía:

$$dS = \frac{d'q_{rev}}{T} \rightarrow TdS = d'q_{rev} \qquad (6.8)$$

y reemplazando en la anterior:

$$dG = dE + PdV - d'q_{rev} \qquad (6.9)$$

pero además:

$$E = q + w \rightarrow dE = d'q + d'w \qquad (6.10)$$

Puede demostrarse que si el proceso es reversible, el trabajo obtenido es el máximo posible:

$$d'w_{rev} = d'w_{max} \qquad (6.11)$$

y reemplazando en (6.10):

$$dE = d'q_{rev} + d'w_{max} \rightarrow dE - d'q_{rev} = d'w_{max} \qquad (6.12)$$

y reemplazando en (6.9):

$$dG = d'w_{max} + PdV = d'w_{max} - d'w_{expansion} \qquad (6.13)$$

es decir, dG es la diferencia entre el máximo trabajo obtenible de un proceso y el trabajo de expandir el sistema. Es decir, dG es el trabajo que puede obtenerse del sistema y utilizarse en algo útil, una vez que se descontó el trabajo utilizado al expandir el sistema. Por consiguiente, el descenso de energía libre es una medida de la tendencia a producirse espontáneamente un proceso, puesto que de él puede obtenerse trabajo, lo cual sólo ocurre cuando éste es espontáneo. De allí surge que, si para el sistema:

$\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo

$\Delta G = 0$ se está en un equilibrio (6.14)

$\Delta G > 0$ el proceso evoluciona espontáneamente en sentido opuesto al supuesto inicialmente.

En la práctica, el valor de $\Delta G$ de los distintos procesos que sufre el sistema se calcula con la fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.15)$$

a temperatura constante, calculándose $\Delta H$ y $\Delta S$ con los métodos vistos en los capítulos anteriores**. *Esta función no incluye al medio ambiente.*** La energia libre es sumamente importante en el estudio de los procesos químicos y fisicos, permitiendo la interpretación y predicción de estos fenómenos.

## ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ, FUNCION TRABAJO O ENERGIA LIBRE

La función energía libre de Gibbs se aplica a procesos a presión constante. Existe una función similar aplicable a proceso a volumen constante, que se llama ***"función trabajo"*** **o "*función energía libre de Helmholtz*", o "*energía libre"*** (en textos europeos), menos usada en química, definida como:

$$A = E - TS \qquad (6.16)$$

que se calcula, para procesos isotérmicos e isocoros, como:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \qquad (6.17)$$

Igual que la energía libre de Gibbs, se comprueba que:

$\Delta A = d'w_{max}$ cuando no hay trabajo de expansión (6.18), y

$\Delta A < 0$ proceso espontáneo

$\Delta A = 0$ equilibrio (6.19)

$\Delta A > 0$ proceso espontáneo en sentido opuesto

La relación entre G y A es inmediata:

$$G = H - TS = E + PV - TS = A + PV \qquad (6.20)$$

por lo que, a presión constante:

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V \qquad (6,21)$$

Tanto la energía libre de Gibbs como la de Helmholtz son propiedades extensivas que se miden en J o kJ. Se las suele referir a un mol de la sustancia que interesa en la reacción química estudiada, siendo entonces una propiedad intensiva.

Tanto $\Delta G$ (en procesos a presión constante) como $\Delta A$ (en procesos a volumen constante) pueden considerarse

como la expresión de la fuerza directora del proceso o reacción química estudiados. En particular, ΔA es igual al trabajo máximo que puede realizar un sistema al evolucionar hacia el equilibrio, razón por la cual se llama a esta función ***"función de trabajo máximo " o "función trabajo"***. La A viene de *Arbeit*, trabajo en alemán. Esto se demuestra porque, en una reacción reversible:

$$dA = dE - TdS = (dq_{rev} - dw_{rev}) - TdS = dw_{rev} = dw_{max}$$

ya que el trabajo realizado en un proceso reversible es el máximo posible.

## ENERGIA LIBRE DE FORMACION

La energía libre de las sustancias es también una función con cero desconocido, porque contiene a ΔH. Consecuentemente, para tabular las energías libres de las distintas sustancias, se toma una reacción característica y se fija un cero arbitrario. ***La reacción característica tomada es la de formación de un mol de la sustancia en cuestión a 1 atm y 25 °C, a partir de sus elementos en su estado estable en las mismas condiciones. El cero arbitrario es tomar como cero la energía libre de formación de los elementos en las mismas condiciones.*** Se tiene entonces tabulado el valor de $\Delta G°_f$ de cada sustancia (el ° indica el estado stándard), y entonces, para una reacción genérica:

$$\Delta G° = \Sigma(n\Delta G°_f)_P - \Sigma(n\Delta G°_f)_R \qquad (6.22)$$

La Tabla 6-I muestra algunos valores de energía libre de formación.

Tabla 6-I

Energía libre de formación de Gibbs, a 25° ($\Delta \bar{G}°_f$ en kcal mol$^{-1}$)

| Elementos y Compuestos Inorgánicos | | | |
|---|---|---|---|
| $O_3(g)$ | 39.06 | $C(s,$ diamante) | 0.6850 |
| $H_2O(g)$ | −54.6357 | $CO(g)$ | −32.8079 |
| $H_2O(l)$ | −56.6902 | $CO_2(g)$ | −94.2598 |
| $HCl(g)$ | −22.769 | $PbO_2(s)$ | −52.34 |
| $Br_2(g)$ | 0.751 | $PbSO_4(s)$ | −193.89 |
| $HBr(g)$ | −12.72 | $Hg(g)$ | 7.59 |
| $HI(g)$ | 0.31 | $AgCl(s)$ | −26.224 |
| $S$(monoclínico) | 0.023 | $Fe_2O_3(s)$ | −177.1 |
| $SO_2(g)$ | −71.79 | $Fe_3O_4(s)$ | −242.4 |
| $SO_3(g)$ | −88.52 | $Al_2O_3(s)$ | −376.77 |
| $H_2S(g)$ | −7.892 | $UF_6(g)$ | −485 |
| $NO(g)$ | 20.719 | $UF_6(s)$ | −486 |
| $NO_2(g)$ | 12.390 | $CaO(s)$ | −144.4 |
| $NH_3(g)$ | −3.976 | $CaCO_3(s)$ | −269.78 |
| $HNO_3(l)$ | −19.100 | $NaF(s)$ | −129.3 |
| $P(g)$ | 66.77 | $NaCl(s)$ | −91.785 |
| $PCl_3(g)$ | −68.42 | $KF(s)$ | −127.42 |
| $PCl_5(g)$ | −77.59 | $KCl(s)$ | −97.592 |

| Compuestos Orgánicos | | | |
|---|---|---|---|
| Metano, $CH_4(g)$ | −12.140 | Propileno, $C_3H_6(g)$ | 14.990 |
| Etano, $C_2H_6(g)$ | −7.860 | 1-Buteno, $C_4H_8(g)$ | 17.217 |
| Propano, $C_3H_8(g)$ | −5.614 | Acetileno, $C_2H_2(g)$ | 50.000 |
| $n$-Butano, $C_4H_{10}(g)$ | −3.754 | Formaldehído, $CH_2O(g)$ | −26.3 |
| Isobutano, $C_4H_{10}(g)$ | −4.296 | Acetaldehído, $CH_3CHO(g)$ | −31.96 |
| $n$-Pentano, $C_5H_{12}(g)$ | −1.96 | Metanol, $CH_3OH(l)$ | −39.73 |
| $n$-Hexano, $C_6H_{14}(g)$ | 0.05 | Etanol, $CH_3CH_2OH(l)$ | −41.77 |
| $n$-Heptano, $C_7H_{16}(g)$ | 2.09 | Acido fórmico, $HCO_2H(l)$ | −82.7 |
| $n$-Octano, $C_8H_{18}(g)$ | 4.14 | Acido acético, $CH_3CO_2H(l)$ | −93.8 |
| Benceno, $C_6H_6(g)$ | 30.989 | Acido oxálico, $(CO_2H)_2(s)$ | −166.8 |
| Benceno, $C_6H_6(l)$ | 29.756 | Tetracloruro de carbono, $CCl_4(l)$ | −16.4 |
| Etileno, $C_2H_4(g)$ | 16.282 | Glicina $H_2NCH_2CO_2H(s)$ | −88.61 |

## DEPENDENCIA DE LA ENERGIA LIBRE CON LA TEMPERATURA Y LA PRESION

Puesto que

$$G = H - TS \qquad (6\text{-}23)$$

diferenciando:

$$dG = dH - TdS - SdT \qquad (6.24)$$

y como:

$$H = E + PV, \text{ de donde } dH = dE + PdV + VdP \qquad (6.25)$$

introduciendo en (6.24):

$$dG = (TdS - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad (6.26)$$

donde el paréntesis es dE. Entonces:

$$dG = VdP - SdT \qquad (6.27)$$

Consecuentemente, de las reglas de derivación parcial:

$$(dG/dT)_P = -S \qquad (6.28a)$$

$$(dG/dP)_T = V \qquad (6.28b)$$

Como S = (G - H)/T, reemplazando en (6.28a):

$(\partial G/\partial T)_P = (G - H)/T$ que puede demostrarse (puede hacerse efectuando el proceso contrario) que es igual a decir:

$$\partial(G/T)/\partial T = -H/T^2 \qquad (6.29)$$

y para un cambio de energía libre:

$$\partial(\Delta G/T)/\partial T = -\Delta H/T^2 \qquad (6.30)$$

ecuación conocida como ***"ecuación de Gibbs - Helmholtz"***.

Por otro lado, de (6.28b):

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} VdP \qquad (6.31)$$

Las expresiones anteriores permiten entonces calcular las energías libres a presiones y/o temperaturas distintas de las standard.

Para una reacción química:

$$\Delta G(P_2) = \Delta G(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V.dP \qquad (6.32)$$

donde

$$\Delta V = \Sigma V_{prod.} - \Sigma V_{rvos.} \qquad (6.33)$$

y en general, es importante sólo en gases, por lo que la ecuación (6.33) en la práctica se calcula sólo con los volúmenes de productos y reactivos gaseosos, no considerándose los sólidos y líquidos.

**DEPENDENCIA DE LA ENERGIA LIBRE DE GASES IDEALES CON LA PRESION**

Para gases ideales, puede utilizarse la ecuación:

$$V = nRT/P \qquad (6.34)$$

que introducida en la (7.32), definiendo además como energía libre standard (G°) a la que existe a 1 atmósfera de presión, da, para un mol:

$$G = G° + RT \int_{1\ atm}^{P} dP/P = G° + RT\ Ln\ (P/\textbf{\textit{1 atm}}) = G° + RT\ Ln\ P \qquad (6.35)$$

***Notar que en la fórmula final no se divide P por 1 atm, pero esto es sólo una convención: se da por sobreentendido que la presión puesta en el logaritmo está dividida por la presión unitaria, y así el logaritmo se calcula en realidad sobre un número adimensional. Esto debe tenerse en cuenta cuando se trabaja con otras unidades de presión.***

## VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DE UN GAS REAL CON LA PRESION

Cuando un gas es no ideal, la integral

$$\Delta G = \int V dP \qquad (6.36)$$

se hace muy complicada y no explícita, como puede verse con sólo intentar colocar V en función de P con alguna de las ecuaciones de estado de gases reales[16]. Esto lleva a la conveniencia de trabajar con ecuaciones sencillas del tipo de la de los gases ideales, reemplazando las presiones por nuevas variables llamadas ***"fugacidades"***, notadas ***f***, de modo que:

$$\Delta G \text{ (real)} = G_2 - G_1 = RT \text{ Ln } (f_2/f_1) \qquad \text{(para un mol)} \qquad (6.37)$$

expresión de la variación de energía libre de Gibbs con la presión, en un gas no ideal. La fugacidad depende de la temperatura y la presión, y además, de la naturaleza del gas que se trate. Por consiguiente, para cada gas, a distintas presiones y temperaturas, la fugacidad tendrá un valor distinto, que resumirá las consecuencias de la no idealidad de los gases a esa presión y temperatura. A fin de evaluar la fugacidad de los gases, puede partirse de la (6.36), sumándole y restándole RT/P e igualando a (6.37):

$$\Delta G = RT \text{ Ln } (f_2/f_1) = \int_{P_1}^{P_2} (v - RT/P + RT/P)dP = = \int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P} + \int_{P_1}^{P_2} (v - RT/P)dP = RT \text{ Ln } (P_2/P_1) +$$

$$\int_{P_1}^{P_2} (v - RT/P)dP \qquad (6.38)$$

que puede ponerse:

$$RT \text{ Ln } \frac{f_2/P_2}{f_1/P_1} = \int_{P_1}^{P_2} (v - RT/P)dP \qquad (6.39)$$

Se denomina ***"coeficiente de fugacidad"*** del gas, a $\gamma_P = f/P$. Puede verse que si tomamos a $P_1$ de tal forma que el gas se comporte idealmente, entonces $\gamma_P \rightarrow 1$. Esto ocurre cuando $P \rightarrow 0$. Esto se toma como estado standard en gases ideales: aquel estado en el cual $f = P$. Además, se establece que $f = 1$ atm. en el estado standard, lo cual no necesariamente se puede obtener en la práctica. Pero como el estado standard es un estado de referencia o cero arbitrario, esto no afecta a los resultados de los cálculos de diferencias de energía libre, asi como no afecta a los de entalpía. Con esta convención:

$$RT \text{ Ln } \gamma_P = \int_0^P (v - RT/P)dP \qquad (7.40)$$

Obsérvese que el coeficiente de fugacidad es un número adimensional, ya que tanto P como *f* se expresan en las mismas unidades, normalmente, atmósferas. Si bien la atmósfera no es la unidad SI de presión (que es el Pascal: Pa), se sigue manteniendo como unidad para su utilización en cálculos termodinámicos de fugacidad porque su reemplazo por Pa complicaría la situación, variando todos los valores tabulados y estados estándares ya establecidos.

Para evaluar la (6.40) se pueden obtener datos de volúmenes molares reales (experimentales) a diferentes presiones, desde una a la que se lo pueda considerar ideal, hasta la presión P, y representar el valor ($v$ - RT/P) vs. P, calculando gráficamente la integral (6.40) (Figura 6-1).

[16] Tanto la ecuación de van der Waals como las más complicadas usadas para gases reales son como mínimo cúbicas en V.

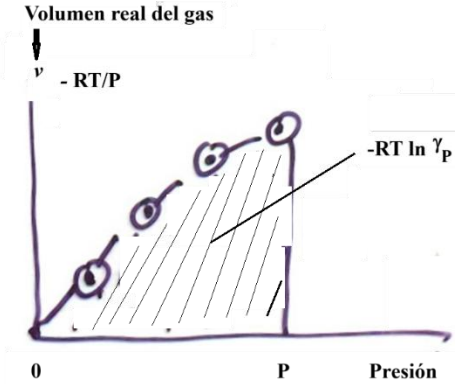



Figura 6-1: determinación experimental del coeficiente de fugacidad de un gas real.

También puede reemplazarse *v* por zRT/P (z = factor de compresibilidad) en la (6.40) para distintas P, y realizar el gráfico (z-1)RT/P vs. P, hallando el valor de la integral por integración gráfica desde 0 (cuando z = 1, que corresponde a la idealidad).

La aplicación de la ley de los estados correspondientes llevó a construir un gráfico de coeficientes de fugacidad generalizados en función de la presión y temperatura reducidas (**Figura 6-2)**.

Debe tenerse en cuenta, cuando se usa este gráfico, que cuando se trabaja con mezclas de gases, el resultado obtenido es mejor si al calcular la fugacidad de cada uno de los componentes de la mezcla, se usa una presión pseudorreducida, calculada como P(total)/$Pc_i$, en vez de $P_i/Pc_i$, en que $P_i$ es la presión parcial de gas i, $Pc_i$ su presión crítica y P(total) la presión total del sistema.

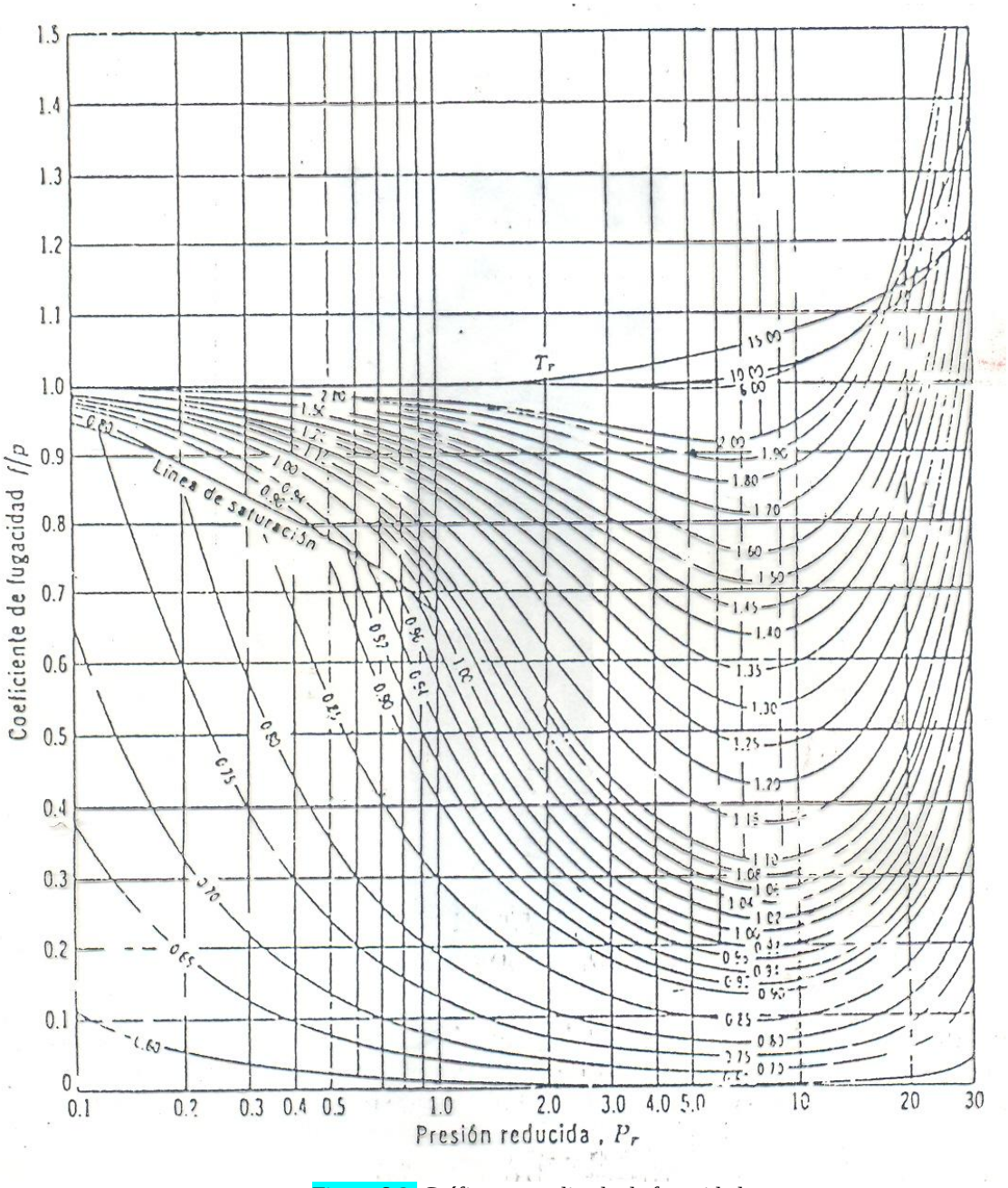



Figura 6-2: Gráfico generalizado de fugacidad.

**ESTADO NORMAL PARA GASES REALES**

No es posible aceptar como estado de referencia para gases reales, aquél en el que P = 1 atm., porque generalmente a esta presión, P no es igual a *f*. A bajas presiones (por ejemplo, unos pocos Pa), la presión es igual a la fugacidad, pero si se toma este estado como referencia, deberían modificarse las fórmulas utilizadas hasta ahora. Es preferible tomar un estado tipo hipotético, definiéndolo como aquél cuya fugacidad valdría 1 atm., si el mismo se comportara idealmente desde cero hasta dicha presión. Este estado de referencia no siempre es físicamente alcanzable en gases reales. Con esta convención, la energía libre de Gibbs de un mol de gas queda como:

$$G = G° + RT \text{ Ln } f \qquad (6.41)$$

Puede verse que el coeficiente de fugacidad de un gas, $\gamma_P$, es una medida de la no idealidad del mismo: cuanto más diferente de la unidad sea, menos ideal será el comportamiento del gas.

**RELACION ENTRE LA VARIACION DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA REACCION**

Sea la reacción química genérica:

$$aA + bB = cC + dD \qquad (6.42)$$

donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de la reacción. La energía libre de cada componente será:

$$\begin{aligned} aG_A &= aG°_A + aRT \text{ Ln } f_A = aG°_A + RT \text{ Ln } f_A^a \\ bG_B &= bG°_B + RT \text{ Ln } f_B^b \\ cG_C &= cG°_C + RT \text{ Ln } f_C^c \\ dG_D &= dG°_D + RT \text{ Ln } f_D^d \end{aligned} \qquad (6.43)$$

El $\Delta G$ de la reacción se puede calcular como:

$$\Delta G = \Sigma nG_{(productos)} - \Sigma G_{(reactivos)} = \underbrace{cG°_C + dG°_D - aG°_A - bG°_B}_{\Delta G°} + RT \text{ Ln } \frac{(f_D)^d(f_C)^c}{(f_A)^a(f_B)^b} =$$

$$= \Delta G° + RT \text{ Ln } \frac{(f_D)^d(f_C)^c}{(f_A)^a(f_B)^b} \qquad (6.44)$$

y, en el equilibrio, $\Delta G = 0$, por lo que:

$$\Delta G° = - RT \text{ Ln } \frac{(f_C)^c(f_D)^d}{(f_A)^a(f_B)^b} = -RT \text{ Ln } K \qquad (6.45)$$

Puesto que $\Delta G°$ es una constante, por ser la diferencia de energía libre entre productos y reactivos en el estado standard, también debe ser constante la relación de fugacidades en el logaritmo. Esta relación se llama ***"constante de equilibrio"***.

Nótese que:

$$K = \frac{(\gamma_C)^c(\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a(\gamma_B)^a} \cdot \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} = K_\gamma . K_P \qquad (6.46)$$

Aunque a veces se utiliza $K_P$ en lugar de K, y el reemplazo es válido si los gases se comportan aproximadamente como ideales, en rigor sólo es constante K, la constante de equilibrio termodinámica.

Puede verse entonces que la energía libre no sólo permite predecir si una reacción ocurrirá espontáneamente, sino que también permite predecir cuánto se desarrollará la reacción. En este sentido, cuanto mayor sea K, más desplazada hacia la derecha estará la reacción. Lo que no dice la energía libre, es cuánto se tardará en llegar al equilibrio. Sólo dice cuál será la relación de fugacidades de productos y reactivos cuando se llegue a él.

Que $\Delta G°$ esté calculado con los componentes de la reacción a fugacidad unitaria, no debe llevar a confusión: cuando se llegue al equilibrio, las fugacidades de los distintos reactivos y productos pueden ser muy diferentes de 1 atm.

Puesto que $\Delta G°$ está definida a un dado valor de fugacidad, no varía con la presión, y consecuentemente, tampoco K. En cambio, si lo hace con la temperatura.

Cualesquiera sean las unidades empleadas para la fugacidad (por lo general, atmósferas), K es adimensional, porque en realidad, cuando se pone $f_i$, debería ponerse $f_i/f°_i$, pero $f°_i = 1$ atm. (ver la ecuación (6.37))[17].

Tanto $K_\gamma$ como $K_P$ varían con la presión, pero lo hacen de tal forma que la constante termodinámica K no lo hace.

En la **Figura 6-3** puede verse la variación de K, $K_\gamma$ y $K_P$ para la reacción:

$$0{,}5\ N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$$

en fase gaseosa.

[17] A lo largo de mis 53 años como docente uniuversitario, he visto a muchos profesionales, inncluso profesores, expresar constantes de equilibrio con unidades, demostrando que no han comprendido el desarrollo de la teoría.

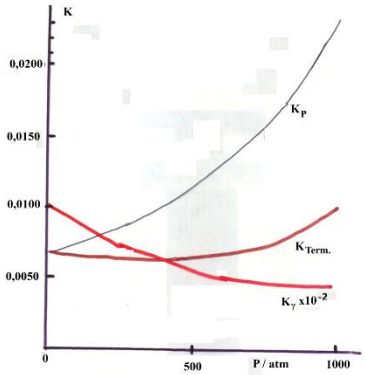



**Figura 6-3:** variación de K, $K_\gamma$ y $K_P$ para la reacción en fase gaseosa 0,5 $N_2$ + (3/2) $H_2$ = $NH_3$ (A.T.Larson, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 367 (1924).

## DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

Tomando la ecuación de Gibbs-Helmholtz (6.30):

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

y empleándola en el estado standard (con $\Delta G° = -RT \ln K$ y $\Delta H°$):

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{-RT \ln K}{T}\right) = -\frac{\Delta H°}{T^2} \qquad (6.47)$$

es decir:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H°}{RT^2} \qquad (6.48)$$

$$d(\ln K) = \frac{\Delta H° dT}{RT^2} = -\frac{\Delta H°}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (6.49)$$

e integrando, con la suposición de que $\Delta H°$ es independiente de la temperatura, lo que es cierto si el intervalo de temperaturas de integración es pequeño:

$$\ln K = -\frac{\Delta H°}{R}\cdot\frac{1}{T} + \text{constante} \qquad (6.50)$$

y si se grafica entonces el logaritmo neperiano de la constante de equilibrio versus 1/T, se obtiene de la pendiente de la recta el valor de $\Delta H°$ para la reacción. Nótese que se puede también integrar entre dos valores de temperatura y entonces se obtiene

$$\log (K_2/K_1) = -\frac{\Delta H° (T_1 - T_2)}{2{,}303\ T_1T_2} \qquad (6.51)$$

Cualquiera de estas dos ecuaciones puede emplearse para calcular la constante de equilibrio a una temperatura diferente de la standard, o pueden efectuarse mediciones de la constante de equilibrio de una reacción a diferentes temperaturas y de allí determinar el valor de la entalpía standard de la reacción.

Cuando el intervalo de temperaturas es muy grande, no se puede considerar constante el valor de $\Delta H°$ y por consiguiente se debe introducir su expresión en función de la temperatura en la ecuación diferencial, para luego integrar.

## PRINCIPIO DE VAN'T HOFF Y LE CHATELIER

Teniendo en cuenta la ecuación (6.49), puede verse cómo influye en el equilibrio una variación de temperatura. Si $\Delta H°$ es positivo, es decir, una reacción endotérmica), un aumento de la temperatura (consecuentemente un $d(1/T) < 0$) aumenta el valor de K, ya que $d(\ln K) > 0$, y consecuentemente el equilibrio es desplazado hacia la derecha, sentido en el cual la reacción es exotérmica.

Si $\Delta H° < 0$, al aumentar la temperatura, siendo $d(1/T) < 0$, el d (Ln K) será negativo, y consecuentemente la reacción se desplazará hacia la izquierda, hacia donde es endotérmica. Si $\Delta H° = 0$, no habrá efecto de la temperatura sobre el equilibrio.

En suma, las reacciones endotérmicas se verán favorecidas por el aumento de la temperatura, y las exotérmicas por la disminución de la temperatura. Esto es una consecuencia del ***principio de Van't Hoff y Le Chatelier, que en su forma general dice que los procesos fisícos o químicos evolucionan de manera de minimizar el efecto de las perturbaciones exteriores.***

Por ejemplo, si al disolver una sal se produce calor, la solubilidad disminuirá al calentar, y si se enfría la disolver, la solubilidad aumentará al calentar. El principio es válido para cualquier factor que influya en el equilibrio. Así, por ejemplo, si los productos presentan volumen menor que los reactivos, un aumento de presión favorecerá a la reacción. Por ejemplo, si se comprime isotérmicamente hielo, éste se fundirá porque el agua tiene menor volumen específico, aún a temperaturas inferiores a 0 °C.

## CALOR LATENTE

El valor

$$T(dG/dT)_P = T\Delta S \qquad (6.52)$$

se denomina ***"calor latente o ligado"*** ya que es tomado o cedido por el sistema sin que haya variación de temperatura. Como ejem-plos de calor latente están las entalpías de fusión y de vaporización. Si $T\Delta S = 0$, se cumple el principio de Berthelot, en el sentido de que las reacciones proceden en la dirección para la cual se pierde energía. Ya que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ si } T\Delta S = 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H \qquad (6.53)$$

Analogamente, a volumen constante:

$$\Delta A = \Delta E \qquad (6.54)$$

Esto ocurre a 0 K, o en aquellos procesos en los que en la expresión analítica de G o A no interviene la temperatura como variable, por ejemplo, en la reacción en la pila de Daniell.

El principio de Berthelot se cumple aproximadamente cuando $\Delta S$ es muy pequeño, lo que ocurre frecuentemente en reacciones de importancia biológica, como las reacciones oxidativas. En estos casos, $\Delta H \approx \Delta G$. Por ejemplo, en la oxidación total del ácido láctico, la glucosa y el glucógeno (sustancia que sirve de depósito de glucosa en el organismo) se midieron $\Delta G$ y $\Delta H$ en condiciones análogas a las biológicas, y se vió que en estos casos la diferencia entre ambas variables termodinámicas es muy pequeña, comparada con el valor total de $\Delta G$. En cambio, para los procesos anaerobios, $\Delta G$ (que es la energía aprovechable por el organismo) puede ser mucho mayor que $\Delta H$. Por ejemplo, para la deshidrogenación de la glucosa según la reacción:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = 6CO_2 + 12H_2$$

se tiene $\Delta H = 607{,}5$ kJ y $\Delta G = -26{,}3$ kJ, mientras que para la reacción:

Glucógeno $\rightarrow$ glucosa

según Burk, $\Delta H = -1{,}197$ kJ y $\Delta G = -1{,}644$ kJ por gramo de glucógeno, es decir, $\Delta G \approx 1{,}5\Delta H$. Esto indica que la energía disponible en el metabolismo muscular es mayor (un 50 % más) que el que puede medirse como calor de reacción.

## POTENCIAL QUIMICO

La energía libre de un sistema multicomponente será función de la temperatura, la presión y la concentración o número de moles ($n_i$) de cada componente i, de modo que:

$$G = G(P,T,n_1,n_2,...,n_i,...,n_k) \qquad (6.55)$$

y diferenciando:

$$dG = \underbrace{(\partial G/\partial P)_{T,n1,n2,...,nk}dP}_{= VdP} + \underbrace{(\partial G/\partial T)_{p,n1,...}dT}_{= -SdT} + (\partial G/\partial n_1)_{T,P,n2,...}dn_1 + (\partial G/\partial n_2)_{P,T,n1,n3,...}dn_2 + ... \qquad (6.56)$$

Se define como ***"potencial químico"*** a la energía libre molar parcial de cada componente del sistema, es decir, al aporte de energía libre por mol de componente i al sistema, cuando se mantiene el número de moles de los demás componentes, así como la temperatura y presión, invariantes. W. Gibbs definió al potencial químico así: ***"si suponemos que agregamos una cantidad infinitesimal de una sustancia a una masa cualquiera homogénea y si la masa permanece homogénea y su volumen y entropía permanecen constantes, el aumento de energía de la masa dividida***

***por la cantidad de sustancia agregada es el potencial químico para la sustancia de la masa considerada"***:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \equiv (\partial G/\partial n_i)_{P,T,n1,...,ni-1,ni+1,...,nk} \qquad (6.56)$$

de modo que:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{k}^{i=1} \mu_i dn_i \qquad (6.57)$$

En procesos a P y T constantes, se tiene que

$$dG = \Sigma \mu_i dn_i \qquad (6\text{-}58)$$

con lo que, para una reacción cualquiera genérica

$$aA + bB = cC + dD \qquad (6.59)$$

el dG se calcula con:

$$dG = \mu_A dn_a + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \qquad (6.60)$$

donde $dn_A$ y $dn_B$ son negativos, puesto que A y B disminuyen su concentración a medida que transcurre la reacción. Integrando (6.60) para considerar la reacción completa:

$$\Delta G = \Delta\mu = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (\Sigma n\mu)_{prod} - (\Sigma n\mu)_{rvos.} \qquad (6.61)$$

Para gases, puede verse que:

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \, Ln \, f_i \qquad (6.62)$$

donde $\mu^\circ_i$ es el potencial químico de la sustancia i en el estado de referencia. Puede verse, además, imponiendo en la (7.61) la condición de equilibrio, $\Delta G = \Delta\mu = 0$, que:

$$\Delta\mu^\circ = - RT \, Ln \, K \qquad (6.63)$$

de modo que la operación con potenciales químicos es igual que con energías libres, pero el empleo de potenciales químicos es más correcto cuando se trabaja con mezclas y soluciones, especialmente cuanto menos ideales son, ya que la energía libre de cada componente es afectada por la presencia de los otros componentes del sistema y por sus cantidades relativas, mientras que las energías libres tabuladas son para componentes puros y no tienen en cuenta estas interacciones intermoleculares.

Obviamente, el potencial químico es la forma en que se deben aplicar los conceptos de energía libre cuando se trata de sistemas abiertos, como los biológicos.

Si la mezcla se comporta idealmente, entonces el potencial químico de cualquier componente es igual a la energía libre por mol de dicho componente puro, como ocurre con otras propiedades molares parciales cuando la mezcla es ideal.

# 7
# EQUILIBRIOS ENTRE FASES

En este capítulo nos centraremos en el estudio de sistemas heterogéneos, es decir, en los que las propiedades físicas y químicas cambian de un ladao a otro del sistema.

## FASE

Se define ***fase como la parte de un sistema que en su totalidad es uniforme considerado física y químicamente.***
No importa si esta parte está en un solo bloque o está dividida en muchos trozos. Así, un sistema con hielo picado mezclado con agua consta de sólo dos fases: hielo y agua. Otro formado por polvo de hierro, alcohol y vapor de alcohol, consta de tres fases: el hierro, el alcohol líquido y el vapor. El tamaño de las partículas en que se divide una fase, en principio no interesa, pero hay un límite a esto: la subdivisión no debe llegar a tamaños moleculares. Puede haber numerosas fases sólidas y líquidas en un sistema, pero sólo una gaseosa, ya que los gases son completamente miscibles entre sí.

Algunos líquidos son inmiscibles unos en otros y, por tanto, pueden existir diferentes fases líquidas en un sistema en equilibrio. Los diferentes sólidos, tanto si tienen diferente composición química, como si tienen la misma como posición pero con diferente estructura cristalina, constituyen diferentes fases.

Notaremos con F al número de fases de un sistema.

La atención de este tema se centra ahora en sistemas en los que pueden coexistir diferentes fases en equilibrio. Para la mayor parte de estos sistemas sólo será posible realizar generalizaciones cualitativas y demostrar que pueden interpretarse de forma adecuada.

El estudio de los equilibrios entre fases es conveniente dividirlo en tres partes.

- En primer lugar, se deducirá una regla termodinámica general, llamada ***regla de las fases***, que rige todos los equilibrios entre fases.
- En segundo lugar, se establece el camino por el cual se pueden representar, con diagramas adecuados, estos equilibrios, y con el que se obtendrán algunos de los diagramas que corresponden a equilibrios entre fases que aparecen con más frecuencia.
- Por último, se desarrolla el importante e interesante estudio de los sistemas en los que existe equilibrio líquido-vapor.

## COMPONENTE

**El *número de componentes***, que se representan por C se define como **el *menor número de especies químicas diferentes e independientes, necesario para describir la composición de cada una de las diferentes fases del sistema. No importa se los componentes esta en una o varias fases***.

El número de componentes presentes es independiente de que éstos se hallen o no distribuidos en las distintas fases del sistema. Por ejemplo, una mezcla de agua y azúcar en exceso, tiene dos fases: agua saturada de azúcar y azúcar sólido, y dos componentes: agua y azúcar.

Además, si las distintas especies están relacionadas por medio de equilibrios químicos, el número de componentes ***independiente***s se reducirá. Así, en una solución acuosa de ácido cianhídrico estarán las especies $H_2O$, HCN, $CN^-$, $H_3O^+$ y $OH^-$, pero existirán los equilibrios de autodisociación del agua:

$H_2O = H^+ + OH^-$ $K_w = [H^+][OH^-]/[H_2O]$

y de disociación del HCN:

$HCN = H^+ + CN^-$ $Ka = [H^+][CN^-]/[HCN]$

de modo que sólo dos de estas especies son independientes, y consecuentemente sólo dos serán los componentes desde el punto de vista de la regla de las fases.

Si varias especies están relacionadas con restricciones de algún tipo, el número de componentes es el numero de especies (e) menos el de las restricciones (r): C = e-r .

Esta simplificación requiere que ***el equilibrio químico sea activo*** y no simplemente potencial. Así, por ejemplo, una mezcla equimolar de cloro e hidrógeno gaseosos está potencialmente en equilibrio con cloruro de hidrógeno, según la reacción:

$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$

y por lo tanto podría considerarse que sólo dos de los tres son componentes. Sin embargo, en ausencia de un catalizador adecuado o de luz de la energía apropiada, se pueden variar a voluntad las cantidades de los tres sin que se establezca el equilibrio, con lo que el sistema funcionará como si tuviera tres componentes. Un sistema en estas condiciones, que parece estable, pero que no se encuentra en el estado termodinámico de equilibrio con respecto a la reacción, se dice que está en ***"equilibrio metaestable"***.

## RESTRICCIONES

Se indicará con **r** el número de restricciones adicionales necesarias para describir al sistema. Por ejemplo, si se especifica de antemano la presión del sistema, o la presión parcial de uno de sus componentes, o el establecimiento de un equilibrio metaestable como equilibrio efectivo.

Algunas propiedades de cada fase de un sistema son independientes de la cantidad de fase presente. Así, la temperatura, presión, densidad e índice de refracción de un gas, por ejemplo, son independientes de la cantidad de gas que esté presente. Las propiedades análogas a las indicadas, que son características de las fases de un sistema por separado, e independientes de la cantidad de materia que existe en cada fase, se llaman ***propiedades intensivas***. En cambio, otras propiedades, como peso y volumen de cada fase, que dependen de la cantidad de materia de la fase, se conocen como ***propiedades extensivas***. Las propiedades de este último tipo no importan tanto en el estudio de los equilibrios entre fases.

## GRADOS DE LIBERTAD

El número de ***grados de libertad*** *o* ***varianza*** de un sistema se define como ***el menor número de variables intensivas que es necesario determinar para fijar los valores de todas las demás variables intensivas.*** El número de grados de libertad se designa por L o **Φ** (fi). En un sistema de un solo componente y una sola fase, existen 2 grados de libertad, o sea L = 2.

Otra forma de establecer esta definición, que en ocasiones es más fácil de aplicar, es que ***el número de grados de libertad es el número de variables intensivas que se pueden modificar arbitrariamente sin que varíe el número de fases del sistema.***

El número de grados de libertad de un sistema ***es el menor número de variables intensivas que es necesario determinar para para describirlo en forma total***.

## REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases fija el número de grados de libertad L de un sistema de C componentes y F fases, Esta regla fue deducida por J. Willard Gibbs, en 1878, pero su publicación en una revista de escasa difusión, los *Transactions of the Conneticut Academy* fue motivo de que no fuese apreciado en su valor hasta veinte años más tarde.

El número de grados de libertad, esto es, de variables intensivas que se pueden ajustar arbitrariamente es:

$$L = \mathbf{\Phi = C - F - r + 2} \qquad (7\text{-}1)$$

## DIAGRAMAS DE FASES

## SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE

En sistemas de un solo componente y dos fases en equilibro, el número de grados de libertad es: $\Phi = 1\text{-}2+2 = 1$ (si no se pone ninguna restricción). Esto indica que puede fijarse independientemente la presión o la temperatura, ya que al fijar una de ellas, la otra queda determinada automáticamente.

Sean $G_a$ y $G_b$ las energías libres del componente único en las fases a y b en equilibrio. Para que se cumpla el equilibrio, debe cumplirse que:

$$G_a = Gb \qquad (7\text{-}2)$$

y diferenciando:

$$dG_a = dG_b \qquad (7\text{-}3)$$

donde se puede reemplazar, para un mol de sustancia, $dG = vdP - SdT$:

$$v_a dP - S_a dT = v_b dP - S_b dT \qquad (7\text{-}4)$$

puesto que están en equilibrio, P y T son las mismas para ambas fases, de modo que reagrupando:

$$(v_a - v_b)dP = (S_a - S_b)dT \qquad (7\text{-}5)$$

y

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_a - S_b)}{(v_a - v_b)} \qquad (7\text{-}6)$$

Tratándose de una transformación de fase de b a a, entonces el cambio de entropía es:

$$\Delta S_{(b\rightarrow a)} = \frac{\Delta H_{(b\rightarrow a)}}{T} \qquad (7\text{-}7)$$

y sustituyendo:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta v} \qquad (7\text{-}8)$$

expresión que es aplicable a cualquier transformación de fase, con los valores apropiados de $\Delta H$ y $\Delta v$.

## LA PRESION DE VAPOR DE LOS LIQUIDOS

La presión de vapor es la presión que tienen los vapores de un líquido cuando están en equilibrio con dicho líquido. Puesto que el volumen de un mol de líquido es mucho menor que el volumen de un mol de su vapor en equilibrio (simpre que $T << Tc$), podemos reemplazar en la ecuación anterior (7-8):

$$\Delta v = v_{vap} - v_{liq} \approx v_{vap} \approx RT/P \qquad (7\text{-}9)$$

suponiendo comportamiento ideal, y entonces queda la ***ecuación de Claussius - Clapeyron***:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}.P}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}.dT}{RT^2} \qquad (7\text{-}10)$$

Esta ecuación se puede integrar si se tiene $\Delta H_{vap}$ en función de la temperatura. Para intervalos

pequeños de T, puede suponerse que la entalpía de vaporización es aproximadamente constante y entonces se tiene:

$$\text{Ln } P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + \text{constante} \qquad (7\text{-}11)$$

Si se usan logaritmos decimales, debe dividirse por 2,303 al miembro de la derecha de la ecuación. La integración puede hacerse entre dos temperaturas $T_1$ y $T_2$:

$$\text{Ln}(P_1/P_2) = -\frac{\Delta H_{vap}\,(T_1 - T_2)}{R\;\; T_1T_2} \qquad (7\text{-}12)$$

Evidentemente, la representación del logaritmo de P en función de 1/T deberá dar una recta de pendiente $\Delta H_{vap}/R$ (si se usan logaritmos neperianos) o $\Delta H_{vap}/2{,}303R$ (si se usan logaritmos decimales), como puede verse en la **Figura 7-1.** En la **Figura 7-2** puede verse que la representación de P vs. T da curvas exponenciales.

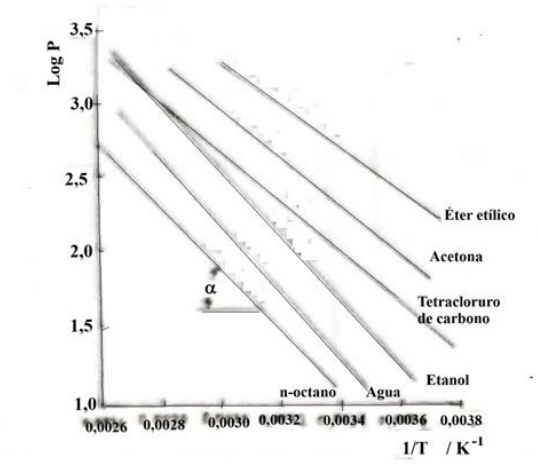



Figura 7-1: Representación del logaritmo de la presión de vapor de diversos líquidos en función de la inversa de la temperatura absoluta $\alpha = -\Delta H_{vap}/2{,}303R$.

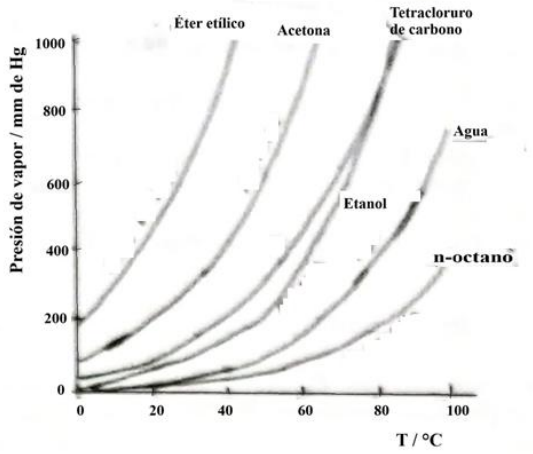



Figura 7-2: Representación de la presión de vapor de diversos líquidos en función de la temperatura.

1 Torr = 1 mm de Hg = 133,3 Pa.

## DESCRIPCION CINETICO-MOLECULAR DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Desde el punto de vista molecular, se considera que el equilibrio de vaporización se produce por compensación de las velocidades de evaporación y de condensación.

Las moléculas de vapor chocan contra la superficie del líquido, y una parte de estas moléculas que chocan puede disipar su energia cinética en el choque, y quedar atrapadas en el líquido en vez de rebotar y volver a la fase vapor. Inversamente, las moléculas del líquido tienen una cierta energia cinética debida al empuje térmico de sus moléculas vecinas, y en algunos casos esa energía cinética es suficiente para vencer la atracción de las moléculas circundantes y escapar a la fase vapor. Las moléculas veloces serán más a mayor temperatura, con lo que más moléculas podrán pasar de la fase líquida al vapor, mientras que al tener mayor energía cinética media, menos moléculas del vapor perderán suficiente energía al chocar contra la superficie del liquido como para quedar atrapadas. Por esta razón, la presión de vapor aumentará al aumentar la temperatura.

La fracción de moléculas con energía cinética suficiente o mayor que la necesaria para vencer a la atracción de las moléculas del seno de la solución, energía que notaremos $\mathbf{E_{ec}}$ (energia de escape crítica), está dada por una función del tipo de Boltzmann:

$$\text{velocidad de evaporación} = C_1.\exp(-E_{ec}/RT) \qquad (7\text{-}13)$$

donde $C_1$ es una constante de proporcionalidad. Como la velocidad de condensación es proporcional a la cantidad de moléculas que chocan contra la superficie, la cual es a su vez proporcional a la concentración de las moléculas en fase gaseosa, y por consiguiente, a la presión parcial del compuesto en cuestión:

velocidad de condensación = $C_2.P$ (7-14)

donde $C_2$ es otra constante de proporcionalidad. En el equilibrio, ambas velocidades son iguales:

$$C_2.P = C_1.\exp(-E_{ec}/RT) \rightarrow P = \frac{C_1}{C_2}\exp(-E_{ec}/RT) \quad (7\text{-}15)$$

de donde:

$$\text{Ln } P = -\frac{E_{ec}}{RT} + \text{constante} \quad (7\text{-}16)$$

ecuación que es totalmente similar a la de Claussius - Clapeyron. Nótese que ambas fueron deducidas de forma diferente: una termodinámicamente y la otra cinéticamente.

Puesto que la temperatura del líquido es una medida de la energía cinética media de las moléculas que lo componen, si al evaporarse se pierden las que tienen mayor energía, la energía media de las que quedan en el líquido disminuirá, y por consiguiente también lo hará la temperatura. Este enfriamiento de los líquidos durante su evaporación es más evidente en los de alta presión de vapor (los más volátiles).

Si el volumen en el cual se evaporan las moléculas es muy grande o si las moléculas evaporadas se sacan de circulación, el equilibrio no se alcanza y el líquido se evapora completamente, como sucede en la destilación, donde las moléculas que se evaporan son llevadas a otro recipiente donde se las condensa.

## OTRAS CARACTERISTICAS DE LA VAPORIZACION

La ecuación de Claussius-Clapeyron fue deducida considerando comportamiento ideal del gas, el cual muchas veces no se cumple, debido a asociaciones moleculares, rotación impedida alrededor de un enlace químico, y a una serie de efectos intra y/o intermoleculares. Para estas sustancias de comportamiento no ideal se obtienen expresiones empíricas que relacionan la presión de vapor y la temperatura, en general en forma de series de potencias de la forma:

$$\text{Log } P = aT^{-1} + bT + cT^2 + dT^3 + e \quad (7\text{-}17)$$

donde las letras minúsculas son constantes determinadas empíricamente y propias de cada gas, que no pueden deducirse teóricamente. El número de términos puede ser mayor o menor que los mostrados en la ecuación genérica (7-17), por ejemplo, los dados en la Tabla 7-I.

Tabla 7-I
Coeficentes de la ecuación (7-17) para algunos gases, dando P en mm de Hg.

| Gas | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | -1876,5 | $-1{,}586\times10^{-2}$ | $1{,}557\times10^{-5}$ | 0 | 1 |
| $NH_3$ | -1648,6 | $-1{,}639\times10^{-2}$ | $2{,}403\times10^{-5}$ | $-1{,}169\times10^{-8}$ | 12,465 |

Se llama ***"Punto de Ebullición"*** de un líquido a la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se iguala a la presión aplicada exteriormente. En particular, la temperatura normal de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido vale 1 atm o 101,325 kPa. En el momento en que el líquido llegó a su punto de ebullición se forman en el seno del mismo burbujas. El líquido se evapora rápidamente mientras se le proporcione calor. Durante todo el proceso de evaporación a ebullición, la temperatura permanecerá constante, mientras haya fase líquida presente.

Si la presión exterior disminuye, el líquido hervirá a menor temperatura, lo cual se usa para destilar a baja presión líquidos de alto punto de ebullición, o que sea peligroso calentar demasiado. Si se aumenta la presión exterior, el líquido hervirá a mayor temperatura, lo que se utiliza en ollas a presión y autoclaves.

El proceso de formación de burbujas en un líquido en su punto de ebullición suele comenzar alrededor de una impureza sólida o una rugosidad del recipiente (llamados ***"centros de nucleación"***). La pequeña burbuja formada se desprende y migra a la superficie aumentando su tamaño a medida que sube, por la disminución de presión hidrostática al subir y el aporte de más vapor. El líquido sufre una agitación durante el proceso de subida de la burbuja, lo que facilita llegar al equilibrio.

Cuando se calienta un líquido en un recipiente perfectamente liso y limpio, sin centros de nucleación, puede llegarse a temperaturas superiores a las del punto de ebullición, fenómeno llamado ***"sobrecalentamiento"***. Este es un estado inestable, y una vez producida una ligera perturbación, evolucionará rápidamente hacia un estado estable, que es el de la ebullición en el punto de ebullición. La presión de vapor de un líquido sobrecalentado es superior a la exterior, por lo que una vez que empieza a hervir, el líquido es proyectado violentamente hacia afuera. Las burbujas formadas proveen de centros de nucleación adicionales. Para evitar este fenómeno, se procura que los líquidos que deben hervirse tengan en su interior trozos de un material inerte, como trozos de porcelana, perlas de vidrio o lana de vidrio, que proveen centros de nucleación abundantes. esto permite que las burbujas se formen al llegar al punto de ebullición, y consecuentemente no se presente el fenómeno de sobrecalentamiento.

## REGLA DE DÜHRING

Al representar log P vs. 1/T (**Figura 7-3)** para dos líquidos distintos A y B, se tendrán dos rectas de diferente pendiente, ya que las entalpías de vaporización serán distintas.

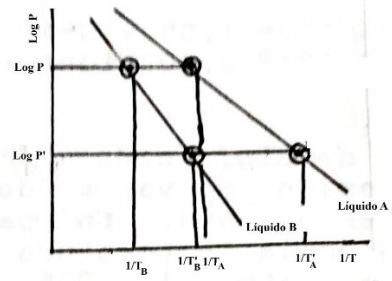



Figura 7-3. Fundamento de la regla de Dühring

En general, para intervalos cortos de temperatura, la Regla de Dühring establece que:

$$\frac{T_A}{T'_A} = \frac{T_B}{T'_B} \qquad (7\text{-}18)$$

donde las temperaturas $T_A$ y $T_B$ son aquellas en que los líquidos A y B tienen la misma presión de vapor P, mientras que en $T'_A$ y $T'_B$ ambos tienen la misma presión de vapor P'. Puede verse que esta regla surge de las propiedades de semejanza de triángulos.

## CALOR DE VAPORIZACION

El calor de vaporización $\Delta H_{vap}$ se puede determinar por relación entre la presión de vapor y la temperatura, utilizando la ecuación de Claussius-Clapeyron o midiendo directamente la cantidad de líquido evaporada al proveérsele eléctricamente de una cierta cantidad de calor. Cuando la variación de T es muy grande, ya no se puede considerar que $\Delta H_{vap}$ sea constante e independiente de T, como puede verse en la Tabla 7-II. Puede verse que el calor de vaporización disminuye hasta hacerse nulo a medida que se acerca a la temperatura crítica.

## REGLA DE TROUTON (1884)

Esta regla dice que para la mayoría de los líquidos (los que se denominan "***líquidos normales***"), la entropía de vaporización a la temperatura de ebullición normal vale 88 J/K.mol:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} \approx 88 \text{ J/K.mol} \qquad (7\text{-}19)$$

Tabla 7-II

Entalpia de vaporización del amoníaco en función de la temperatura

| T (°C) | $\Delta H_{vap}$ (J/g) | T | $\Delta H_{vap}$ |
|---|---|---|---|
| -50 | 1417 | 10 | 1225 |
| -40 | 1389 | 20 | 1186 |
| -30 | 1360 | 30 | 1145 |
| -20 | 1329 | 40 | 1101 |
| -10 | 1297 | 50 | 1052 |
| 0 | 1262 | 132,5 (Tc) | 0 |

lo cual se debe a que ***la mayoria de los liquidos en su punto de ebullición están en estados correspondientes.*** Por ello, era de esperar que la ordenación molecular de los líquidos (y por consiguiente su entropía) coincidieran en los puntos normales de ebullición, como se ve en la Tabla 7-III. En ésta se ve que las sustancias de punto de ebullición bajo tienen en general una entropía de vaporización baja, mientras que las de temperatura de ebullición alta tiene entropías de vaporización mayores.

Tabla 7-III

Puntos de ebullición, calores de vaporización y entropías de vaporización de algunos líquidos.

| Líquido | $T_{eb}$ normal (°C) | $\Delta H_{vap}$ kJ/mol | $\Delta S_{vap}$ J/K.mol |
|---|---|---|---|
| helio | -268,9 | 0,100 | 24 |
| hidrógeno | -252,7 | 0,904 | 44,4 |
| ácido acético | 118,2 | 24,393 | 62,3 |
| ácido fórmico | 100,8 | 24,099 | 59,0 |
| nitrógeno | -195,5 | 5,565 | 71,5 |
| oxígeno | -182,29 | 6,812 | 75,7 |
| argón | -185,58 | 6,653 | 76,1 |
| n-butano | -1,5 | 22,26 | 82,0 |
| sodio | 914 | 96,734 | 81,6 |
| naftaleno | 218 | 40,46 | 82,4 |
| metano | -161,4 | 9,272 | 82,8 |
| éter etílico | 34,6 | 25,982 | 86,6 |
| ciclohexano | 80,7 | 30,08 | 84,9 |
| tetracloruro de carbono | 76,7 | 30,00 | 85,8 |
| cloruro de hidrógeno | -85,06 | 16,15 | 85,8 |
| cloruro estánnico | 112 | 33,05 | 85,8 |
| benceno | 80,1 | 30,765 | 87,0 |
| cloroformo | 61,5 | 29,50 | 87,9 |
| sulfuro de hidrógeno | -59,6 | 18,83 | 88,3 |
| mercurio | 356,6 | 59,27 | 92,9 |
| plomo | 1692 | 187,86 | 95,4 |
| amoníaco | -33,4 | 23,26 | 97,1 |
| metanol | 64,7 | 35,27 | 104 |
| agua | 100,0 | 40,66 | 109 |
| etanol | 78,5 | 38,58 | 110 |

Esta observación sugiere que se puede explicar la entropía de vaporización teóricamente, prescindiendo de las características de cada líquido en particular.

Existen dos importantes excepciones a la regla de Trouton:

-Líquidos con cierta regularidad estructural, ya sea por la forma de la molécula o porque éstas están unidas con enlaces de hidrógeno (como el agua, alcoholes o amoníaco) y que por consiguiente tienen una importante restricción a la libertad de movimiento de las moléculas en el estado líquido, lo que hace que su entropía en dicho estado sea menor que la que debería tener si no estuviera dicha restricción. Al pasar al estado

de vapor, con las moléculas más o menos libres, el salto de entropía es mayor que si no estuvieran estructuradas al estado líquido. Consecuentemente, $\Delta S_{vap}$ en estos casos es mayor que 88 J/k.mol, porque el valor de $\Delta H_{vap}$ incluirá una cantidad adicional para romper la estructuración del estado líquido.

-Líquidos que están dimerizados y al evaporarse persisten apreciablemente en estado de dímero, por ejemplo, ácidos carboxílicos. Si la sustancia permaneciera totalmente dimerizada en estado vapor, evidentemente, por cada mol de líquido evaporado, en realidad habría sólo medio mol de dímero en forma de vapor, y por consiguiente el $\Delta S_{vap}$ sería la mitad del teórico, ya que por la regla de Trouton, la entropía de vaporización es independiente de la naturaleza del vapor. Como no todo el vapor está como dímero, en este caso $\Delta S_{vap}$ estará entre 44 y 88 J/K.mol.

**Hildebrand** demostró que se pueden obtener valores más concordantes entre si de $\Delta S_{vap}$, si en vez de calcularlos en el punto normal de ebullición se lo hace a temperaturas en las cuales las densidades molares (número de moles por unidad de volumen) de los diferentes vapores son iguales. Sin embargo, en esta regla todavia subsiste la excepción de los líquidos asociados por enlaces de hidrógeno.

## ESTUDIO TEORICO DE LA ENTROPIA DE VAPORIZACION

A la vista de la regla de Trouton, es evidente que será más fácil estudiar teóricamente la entropía de vaporización, que se puede tratar como aproximadamente independiente de las características particulares de cada líquido, que la energía libre de vaporización, que si bien es más importante desde el punto de vista químico, depende de las particularidades de cada sustancia.

Considérese como modelo de un líquido normal a un conjunto de moléculas cercanas unas con otras, en comparación con el empaquetamiento mucho menor de las moléculas en fase gaseosa. Esta descripción molecular no es aplicable a todos los liquidos, ya que hay grandes diferencias de estructura. Así, por ejemplo, un metal líquido se comporta como un conjunto de iones metálicos sumergidos en un fluido constituído por electrones, mientras que el vapor está constituido por átomos del metal, con estructura que es muy diferente a la del líquido.

Considérese también que la contribución de entropía de rotación y vibración de las moléculas es aproximadamente la misma para las moléculas en fase liquida y vapor. Esta consideración se puede justificar con dos hechos: primero, que la contribución de rotación y vibración a la entropía no es muy grande, por lo que la mayor contribución a ésta sera la de traslación, y segundo, que tanto los líquidos monoatómicos (cuya entropía es solamente de traslación) como los poliatómicos (cuya entropía tiene contribuciones rotacionales y vibracionales) obedencen a la regla de Trouton, y por consiguiente la entropía de vaporización debe ser originada solamente por la modificación de las restricciones a la traslación de las moléculas.

Las moléculas en fase líquida pueden considerarse como moléculas gaseosas que sólo pueden moverse dentro de una celdilla limitada por las moléculas vecinas, celdilla que no tendrá forma definida, debido a que las moléculas vecinas se están moviendo continuamente (**Figura 7-4**). En promedio, para un mol de moléculas, la celdilla tendrá un volumen llamado ***volumen libre***, $v_L$. Cuando las moléculas del líquido se vaporizan, pasan a ocupar un volumen total $v_{vap}$.

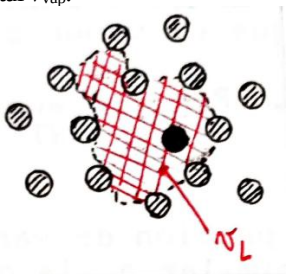



Figura 7-4: Celdilla en un líquido, constituida para la molécula negra por la zona grisada.

Puede interpretarse entonces la vaporización como una expansión isotérmica e isobárica de un gas, desde el volumen libre al volumen molar de un gas a esa T y P:

$$\Delta S_{vap} = R.Ln\ (v_{vap}/v_L) \approx 88\ J/K.mol \rightarrow\ v_{vap}/v_L \approx 10000 \qquad (7\text{-}20)$$

Esta ecuación indica que el valor de la entropía de vaporización se verá muy afectada por la relación $v_{vap}/v_L$.

El volumen de un vapor en el punto de ebullición está comprendido entre 20 y 30 L, según la temperatura de ebullición, con lo que $v_L$ cae entre 2 y 3 mL. Como el volumen de un mol de líquido es en promedio unos 100 mL, esto indica que el 2-3 % del volumen total del líquido es volumen libre. La comparación con otros métodos de determinación de volúmenes libres lleva a la conclusión de que este resultado es una aproximación aceptable, si bien no muy exacta.

Esta discusión justifica la ***regla de Hildebrand***, ya que para que los valores de $\Delta S_{vap}$ fueran iguales para todos los líquidos, los estados inicial y final de la expansión deben ser los mismos. Si las temperaturas de vaporización son muy distintas, los volúmenes molares finales de los distintos gases serán diferentes y consecuentemente también el cambio de entropía. De allí la necesidad de fijar un volumen molar determinado y referir todos los vapores a éste.

Esta regla entonces corrige los errores debidos a los distintos volúmenes molares de los vapores, pero no los debidos a la organización del estado líquido.

## EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR

Al igual que un líquido, generalmente un sólido está en equilibrio con una cierta presión de su vapor, la cual depende de la temperatura. Algunos sólidos no pueden existir en contacto con sus vapores, por ejemplo, algunas formas de hielo y el helio a temperaturas inferiores a la crítica.

El pasaje de sólido a vapor se denomina ***sublimación***[18], y en él se consume cierta cantidad de calor, $\Delta H_{sub}$, llamado ***"entalpía de sublimación"***. Aplicando la ecuación de Claussius - Clapeyron al equilibrio sólido-vapor, y considerando al igual que en la vaporización que $\Delta v \approx v_{vap}$ y que el vapor se comporta idealmente:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{sub}\, dT}{RT^2} \rightarrow \text{Ln } P = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + \text{constante} \qquad (7\text{-}21)$$

de modo que la variación de presión de vapor de un sólido con la temperatura será totalmente similar a la de un líquido, excepto por el valor de la entalpía asociada al proceso.

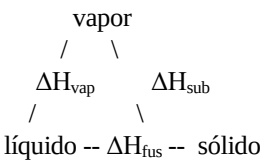
## EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

La temperatura de fusión es aquélla a la cual un sólido funde para dar un líquido. Se observa que es dependiente de la presión exterior, aunque la dependencia no es muy pronunciada.

***Los distintos sólidos en equilibrio con sus líquidos están en estados correspondientes***, ya que la relación entre la temperatura de fusión $T_{fus}$ a presión atmosférica y la temperatura critica es un valor aproximadamente constante:

$$\frac{T_{fus}}{Tc} \approx 0{,}44 \qquad (7\text{-}22)$$

El fenómeno de fusión va acompañado de la absorción de una cierta cantidad de calor, la entalpia de fusión, $\Delta H_{fus}$. Sea el proceso cíclico:




puede verse que las tres entalpías de cambio de estado están relacionadas:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad (7\text{-}23)$$

Aplicando la ecuación de Claussius-Clapeyron en forma invertida a la fusión, a fin de notar la

---

[18] El nombre viene de la alquimia: un sólido, es decir, materia imperfecta sublunar según Aristóteles, se transforma en algo invisible e intocable, un gas, denominado por los alquimistas, un ***espíritu***, es decir, algo asociado a la divinidad, ***sublime.*** La denominación del etanol como "espíritu del vino" tiene el mismo origen.

variación de la temperatura de fusión con el cambio de presión aplicada externamente al sistema:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_l - v_s)}{\Delta H_{fus}} \qquad (7\text{-}24)$$

Puede observarse que debido a que los volúmenes molares del sólido y el líquido ($v_s$ y $v_l$, respectivamente) son muy cercanos, la dependencia de la temperatura de fusión con la presión será pequeña. Así, para el agua, a 0 °C, T = 273,16 K, $\Delta H_{fus}$ = 6 kJ/mol, $v_l$ = 18,0018 mL/mol y $v_s$ = 19,64 mL/mol, con lo que dT/dP = -0,0075 °C/atm, es decir, que el aumento de la presión en una atmósfera disminuye la temperatura de fusión en 0,0075 °C. Este fenómeno se observa en mayor o menor grado en todas las sustancias cuyo volumen aumenta al solidificar, con lo que $\Delta v > 0$. Obsérvese que esto está de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

La ***regla de Walden (1908) dice que la entropía de fusión de muchos sólidos es de alrededor de 54,4 J/K.mol***, que se cumple aproximadamente en aquellas sustancias que no tengan rotación libre en estado sólido.

## EQUILIBRIO SOLIDO-SOLIDO

Numerosas sustancias pueden existir en más de una forma cristalina, por ejemplo, azufre, estaño, nitrato de amonio, agua, tetracloruro de carbono, etc., denominándoselas *"**polimórficas**"*.

A una determinada presión, existe una temperatura a la cual pueden coexistir dos formas cristalinas, mientras que por encima o debajo de éstas sólo puede existir en forma estable una de ellas. Dicha temperatura se denomina ***"punto de transición"*** y por la aplicación de la fórmula de Claussius-Clapeyron a la transición, se puede llegar a obtener la variación del punto de transición con la presión como:

$$\frac{dT_t}{dP} = \frac{T_t \Delta v}{\Delta H_t} \qquad (7\text{-}25)$$

donde $T_t$ es la temperatura de transición, $\Delta v = v_\alpha - v_ß$ es el cambio de volumen al pasar de la forma cristalina ß a la α y $\Delta H_t$ es la entalpia asociada a la transformación de fase[19].

## ORDEN DEL CAMBIO DE FASE

Los cambios de fase en los cuales hay discontinuidad en la entropía y el volumen ($\Delta S_{cf} = 0$, $\Delta v_{cf} = 0$) se denominan ***cambios de estado de primer orden***. Están relacionados con derivadas parciales de la energía libre de Gibbs (G o μ) con respecto de T y P discontinuas al variar el estado del sistema.

$$(\partial G/\partial P)T = v \quad y \quad (\partial G/\partial T)P = -S \qquad (7\text{-}26)$$

No todos los cambios de fase son de este tipo. Es conveniente en este caso adoptar una clasificación que fue establecida primero por Ehrenfest que definió orden de una transición como ***el orden de la derivada más baja de la función de Gibbs (G) que muestra una discontinuidad en la transición***. Las derivadas segundas de μ (G molar) y las magnitudes más estrechamente relacionadas con las mismas, entre las cuales aparece una discontinuidad, son:

$$(\partial^2\mu/\partial P^2)_T = (\partial\mu/\partial P)_T = v\kappa_T \quad y \quad (\partial^2\mu/\partial T^2)_P = (\partial\mu/\partial T)_P = -c_P/T \qquad (7\text{-}27)$$

donde $\kappa_T$ es el coeficiente de compresibilidad cúbica isotérmica.

---

[19] Es sabido que la dinamita congelada al descongelar puede explotar espontáneamente. Ello es debido a que la nitroglicerina tiene dos formas de sólido, estables a diferente temperatura. Si al descongelar se pasa de la forma sólida de baja temperatura al sólido de temperatura mayor (el cual luego debería fundirse), la entalpía asociada al cambio de un sólido a otro puede proviocar la detonación del explosivo.

La **Figura 7-5** ilustra esquemáticamente el comportamiento de μ y su primera y segunda derivadas en transiciones de primer y segundo orden.

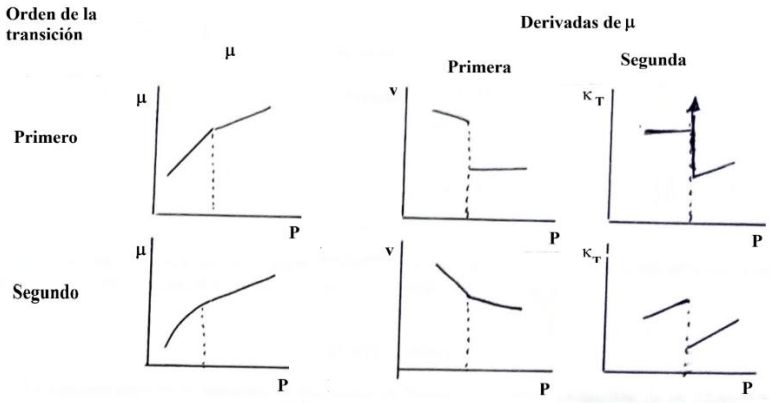



**Figura 7-5**: Comportamiento de la función de Gibbs y de sus dos primeras derivadas en transiciones de primero y segundo orden.

Algunos ejemplos de transiciones de distinto orden se dan a continuación:

***Primer orden***: cambios de fase sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor, transición superconductoras en un campo magnético, algunas transiciones alotrópicas en sólidos.

Una característica de las transiciones de primer orden es la existencia de estados metaestables. Nunca se ha encontrado un supercalentamiento o subenfriamiento en transiciones distintas de las de primer orden. En estas transiciones se produce un cambio estructural brusco.

***Segundo orden***: transición superconductora en campo magnético nulo, transición a soperfluido de He líquido, y transición orden-desorden en latón β. Estas transiciones no están relacionadas con una transición abrupta de una fase bien definida a otra, sino sólo a un proceso de cambio gradual de grado del orden interno del material.

***Tercer orden***: Punto de Curie de muchos materiales ferromagnétiocos.

## EQUILIBRIOS METAESTABLES

A veces es posible obtener estados que no son termodinámicamente estables en las condiciones de temperatura y presión a que están sometidos, y que en ciertas condiciones pueden mantenerse por un tiempo indeterminado. Generalmente, entre la situación estable B y la inestable A (**Figura 7-6)** existe una barrera de energía libre que impide el paso a la forma estable, y que es necesario remontar proporcionando energía extra al sistema, o diminuyendo la altura de la barrera por medio de algún proceso.

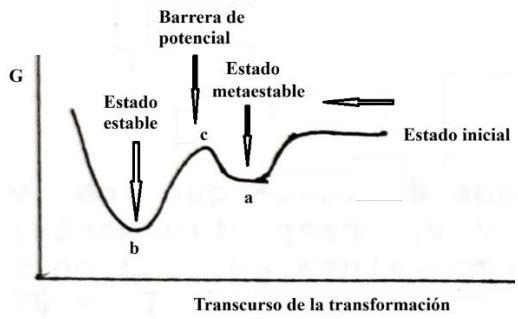



Figura 7-6: Para pasar del estado inicial al estable b, primero se llega al mínimo relativo a, separado del b por el máximo c. Si la energía disponible no es suficiente, el sistema queda en el estado metaestable a.

Por ejemplo, en el caso del líquido sobrecalentado, puede proporcionarse más energía al líquido en forma de calor, para remontar la barrera, o disminuír ésta proporcionando centros de nucleación.

Otros casos son el ***líquido sobreenfriado***, que debería ser sólido a la temperatura y presión a que

está sometido, pero permanece líquido.

En ciertos casos, la metaestabilidad es cinética: para transformarse en la fase estable, las moléculas deberían fluír y reordenarse, pero la viscosidad del medio es tal que el proceso es sumamente lento o imposible. Es el caso de los vidrios, cuya estructura es el de un líquido desordenado que no pudo ordenarse en forma de cristal por la altísima viscosidad que adquirió al enfriarse.

## PUNTO TRIPLE

La representación de la variación de los puntos de fusión, ebullición y sublimación en un plano P-T provee representaciones como los de la **Figura 7-7**. Puede verse que las tres curvas se unen en un punto, llamado ***"punto triple"***, en el cual coexisten tres fases. Aplicando la regla de las fases:

$$\Phi = 1-3+2 = 0 \qquad (7.28)$$

es decir, el punto triple es ***invariante***, no tiene grados de libertad, y es en consecuencia un valor único para cada sustancia. Las curvas delimitan tres zonas del gráfico, la del sólido (pudiendo existir varias formas polimórficas), la del líquido y la del gas.

Puede observarse que si la presión se mantiene por debajo de la correspondiente al punto triple, al calentar, un sólido sublimará sin pasar por el estado líquido, y al enfriar se invertirá el proceso.

La **Figura 7-8** muestra un diagrama de las distintas fases que pueden aparecer a baja temperatura en el agua, incluyendo diversas formas de hielo.

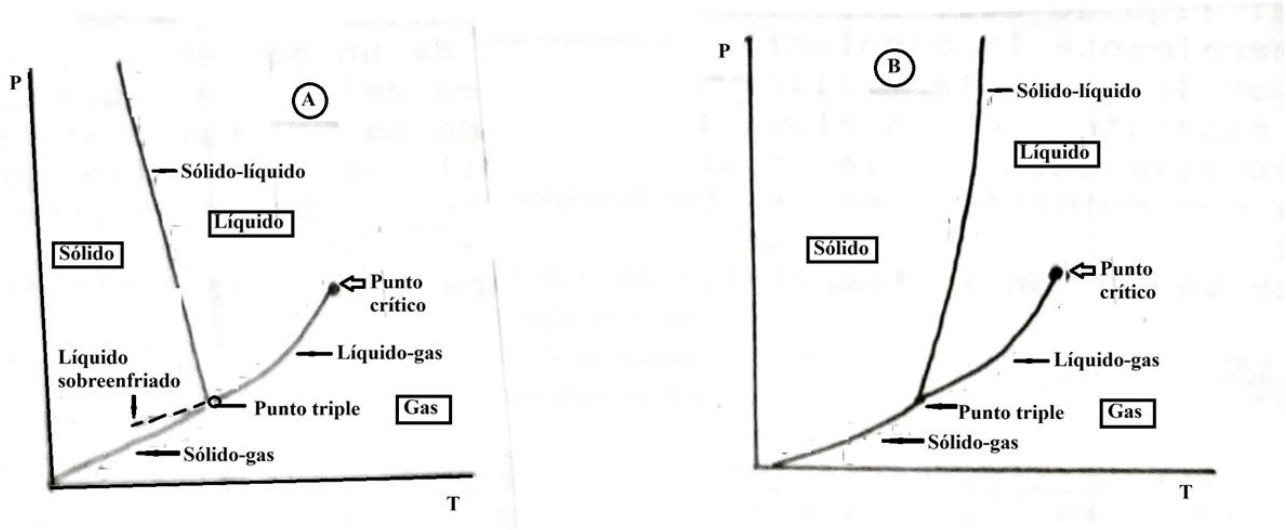



Figura 7-7: Diagramas P-T de A: sustancia que se contrae al solidificar y B: sustancia que se expande al solidificar.

El agua como sistema de un solo componente. El comportamiento de las fases de un sistema de un solo componente como función de presión y temperatura, puede representarse en forma adecuada con diagramas que muestran la variación de *P* en función de *T*, como es el que corresponde al agua, que aparece en la Figura 7.8, para el intervalo de temperaturas y presiones moderadas

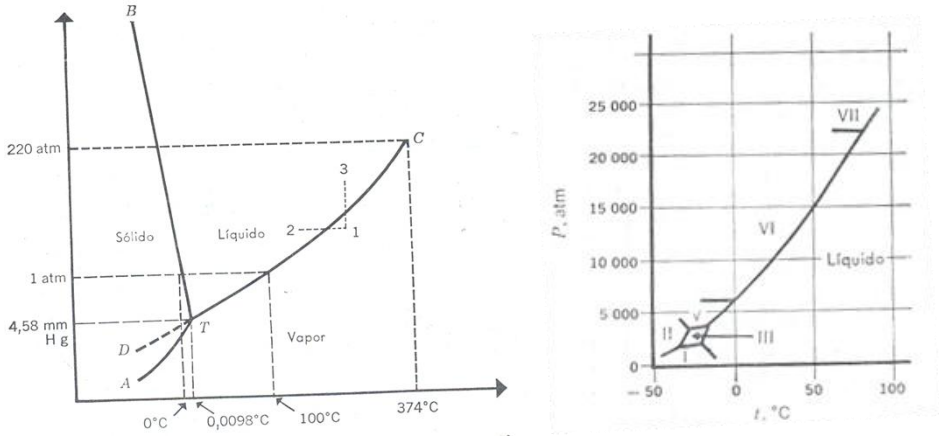



Figura 7-8: izquierda: Diagrama de fases del agua para temperaturas moderadas. (No está construido a escala,), derecha:
Diagramas de fases del agua a presiones elevadas, mostrando las distintas formas de hielo.

La **Figura 7.8** izquierda es una representación de toda la información posible acerca de las fases del agua que se presentan a presiones y temperaturas moderadas. Es interesante considerar también la **Figura 7.8** derecha, en la cual se muestra el comportamiento del agua a presiones muy elevadas en las que se han encontrado muchas fases sólidas diferentes, que corresponden a hielo con diferentes estructuras cristalinas. El hecho de que una determinada sustancia se presente con diferentes estructuras cristalinas es bastante corriente, y se conoce con el nombre de ***polimorfismo.*** Es muy curioso que el punto de fusión del hielo VII, que existe por encima de las 20.000 atm. sea superior a 100 ºC.

Debe mencionarse además el hecho, de que no esté presente la forma sólida que se conoce como hielo IV. Los primeros estudios se interpretaron admitiendo una fase más de las que se representan en la Figura 7.8 derecha. Cuando esta fase, que fue llamada fase IV, se demostró más tarde que no existía, la numeración de las restantes fases ya no se alteró.

La presencia de una sola fase corresponde a una superficie en el diagrama *P, T,* esto es, ambas variables pueden elegirse arbitrariamente, dentro de ciertos límites, sin que aparezca. una segunda fase. La regla de las fases confirma la existencia de dos grados de libertad porque:

$$L = C - F + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \qquad (7.29)$$

Cuando están dos fases en equilibrio. el diagrama muestra una línea que indica que sólo *P* o *T* pueden fijarse arbitrariamente, ya que una vez elegida una de estas variables la otra debe ser la que corresponde a un punto de la línea de equilibrio entre fases. La regla de las fases da en este caso:

$$L = 1 - 2 + 2 = 1 \qquad (7.30)$$

Cuando las tres fases están en equilibrio, la regla de las fases no permite ningún grado de libertad. En las dos Figuras 7.8 se observa que estas tres fases pueden existir conjuntamente y que esto se presenta en un punto, que representa sobre el diagrama que no existen grados de libertad. No puede aparecer sobre el diagrama la coexistencia de cuatro fases. Esto correspondería en la regla de las fases a un número negativo de grados de libertad, lo cual carece de significado.

El ***punto triple*** es el que aparece cuando coexisten hielo agua y vapor. Este se presenta para una presión de 4,58 mm Hg y temperatura de O,0098°C. Está perfectamente determinado en el sistema y por esa razón, se utiliza a veces como punto de referencia para el calibrado de escalas de temperatura.

Por último, hay que mencionar que el agua líquida puede continuar fundida por bajo el punto de congelación para originar, como se indica con la curva *TD* agua ***sobrenfriada***, la cual representa un sistema metaestable, puesto que debe su existencia sólo al hecho de que la velocidad de formación del hielo se ha restringido notablemente, con el empleo de agua muy pura y limpia y un recipiente de paredes muy lisas, donde faltan gérmenes que inicien la solidificación.

DIAGRAMA TRIDIMENSIONAL

Cuando se representan las tres variables, P, V y T, se tiene un diagrama tridimensional del cual normalmente se toman las proyecciones sobre los planos coordenados para resaltar diferentes comportamientos, como en las Figuras 7.9 y 7.10.

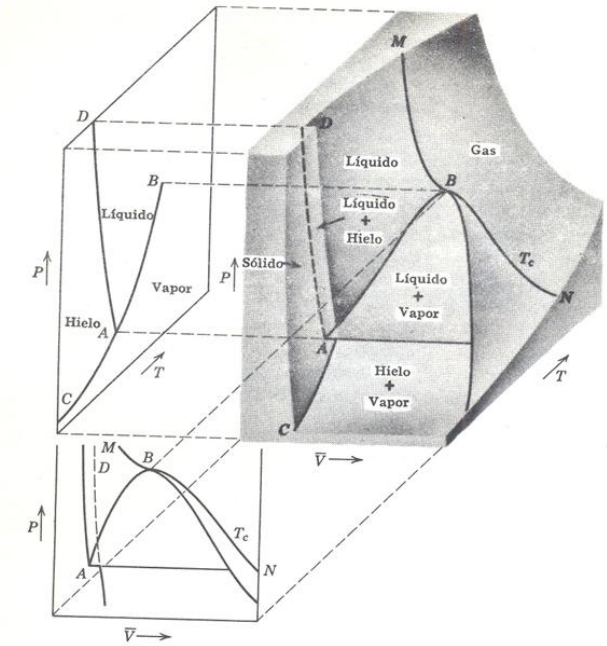



Figura 7.9: diagrama tridimensional PVT de una sustancia pura como el agua, y proyecciones en los planos PT y PV.

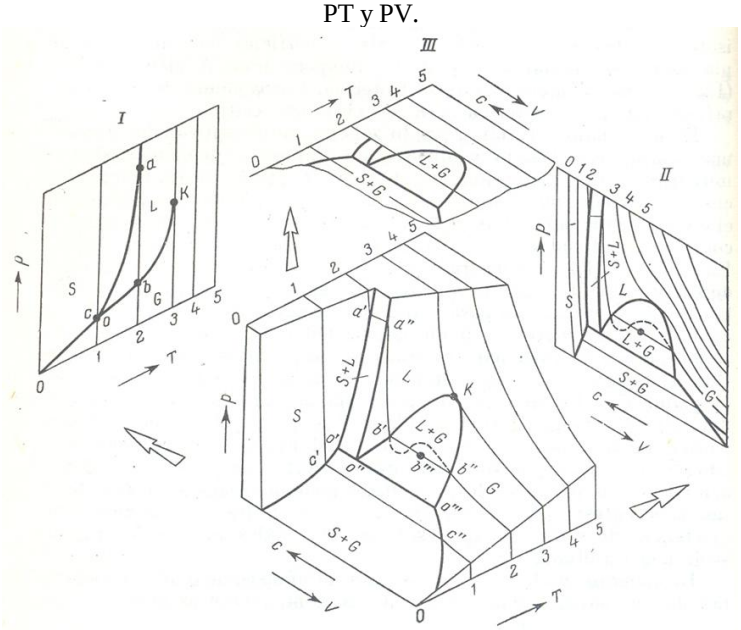



Figura 7.10: Esquema del diagrama PVT de fases del $CO_2$ y sus proyecciones en los planos PV, PT y VT.

## SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

### SISTEMAS LIQUIDO-GAS

La solubilidad de un gas en un líquido está perfectamente determinada por la naturaleza del gas y la del líquido, y por la presión y temperatura. Así, por ejemplo, a 0 °C y 1 atm, un volumen de agua disuelve 1300 volúmenes de amoníaco, pero sólo $10^{-2}$ volúmenes de helio.

La aplicación de la regla de las fases a estos sistemas da:

$$\Phi = 2-2+2 = 2 \qquad (7.31)$$

que son la presión y la temperatura, con lo que la solubilidad del gas en el líquido debe depender exclusivamente de estos factores.

Generalmente la disolución de un gas en un líquido es exotérmica, por lo que la aplicación del principio de Le Chatelier lleva a concluir que la elevación de la temperatura debe conducir a un decrecimiento de la solubilidad. Por ello, para liberar de gases a una solución, se la hierve. Si se supone comportamiento ideal, es posible deducir que, a presión constante, la solubilidad de un gas varía con la temperatura en la siguiente forma:

$$\frac{d(\text{Ln } c)}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \qquad (7\text{-}32)$$

donde C es la concentración molar de equilibrio del gas a la temperatura T, y $\Delta H_s$ la entalpia de disolución de un mol de gas en una solución saturada. Asumiendo que $\Delta H_s$ es aproximadamente independiente de T (lo que se puede suponer si el intervalo de temperaturas empleado es pequeño), se tiene que:

$$\text{Ln}\,(c_2/c_1) = -\frac{\Delta H_s\,(T_1 - T_2)}{R\;\;T_1T_2} \qquad (7.33)$$

sindoe $c_1$ y $c_2$ las solubilidades del gas en el solvente a las temperaturas $T_1$ y $T_2$, respectivamente. Cuanto mayor sea $\Delta H_s$, más influencia tiene la temperatura sobre la concentración de saturación del gas. Así, al elevar la temperatura del agua de 0 a 30 °C, la solubilidad del helio se reduce en un 13,8 %, mientras que la del anhídrido carbónico lo hace en un 64 %, debido a que, por producirse una combinación química con el agua para formar ácido carbónico, $\Delta H_s$ es mayor en el último caso.

En algunos solventes no acuosos, por ejemplo, alcoholes, acetona e hidrocarburos, puede presentarse el caso opuesto, es decir, que la solubilidad aumente al aumentar la temperatura.

En 1803 W. Henry estableció la relación cuantitativa de la solubilidad de un gas con la presión, en la llamada ***"Ley de Henry"***: ***a temperatura constante, la masa de gas disuelta en una determinada masa o volumen de líquido es proporcional a la presión parcial de dicho gas en la fase gaseosa***. En la **Figura 7-11** se ha graficado el comportamiento de la solubilidad de varios gases con la presión en agua, lo que confirma a la ley de Henry, la que se puede indicar matemáticamente como:

$$m = k_H.P \quad \text{o} \quad x = k_H.P \qquad (7.34)$$

donde m es la masa de gas disuelta por unidad de volumen de disolvente, x la fracción molar del gas en la solución, P la presión parcial y $k_H$ una constante de proporcionalidad o constante de Henry, característica para cada gas y solvente a una dada temperatura. Algunos ejemplos están en las Tablas 7-IV y 7-V.

La ley de Henry se cumple satisfactoriamente con gases poco solubles, cuando se comportan idealmente, es decir, a temperaturas no muy bajas y presiones no muy altas. Cuando se disuelve una mezcla gaseosa, cada gas se disuelve independientemente de los otros, siguiendo la ley de Henry con su propia constante y presión parcial.

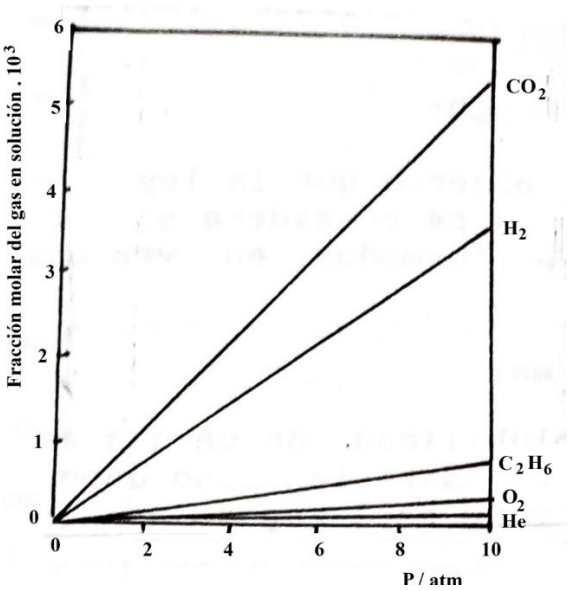



Figura 7-10: Cumplimiento de la Ley de Henry por algunos gases.

Tabla 7-IV

Constantes de la ley de Henry en agua a 30 °C

| Gas | $k_H$ (fracción molar/Pa.$10^{-7}$) |
|---|---|
| Ar | 0,00248 |
| $CO_2$ | 0,05396 |
| He | 0,000676 |
| $H_2$ | 0,000135 |
| $N_2$ | 0,001123 |
| $O_2$ | 0,00213 |
| $N_2O$ | 0,0357 |
| $C_2H_4$ | 0,00750 |

**Tabla 7-V**

Constantes de la ley de Henry
(fracción molar/Pa.$10^{-7}$)

| | En agua a 30°C | En agua a 25°C | En benceno a 25°C | |
|---|---|---|---|---|
| | Gas | k | k | k |
| | Ar | 0,00248 | | |
| | $CO_2$ | 0,05396 | 0,0600 | 0,872 |
| | He | 0,000676 | | |
| | $H_2$ | 0,000135 | 0,001405 | 0,0273 |
| | $N_2$ | 0,001123 | 0,001152 | 0,0419 |
| | $O_2$ | 0,00213 | 0,00227 | |
| | $N_2O$ | 0,0357 | | |
| | $C_2H_4$ | 0,00750 | 0,00865 | |
| | CO | | 0,00173 | 0,0615 |
| | $CH_4$ | | 0,00234 | 0,176 |
| | $C_2H_2$ | | 0,0727 | |
| | $C_2H_6$ | | 0,00326 | |

La ley de Henry se puede interpretar por medio de la teoría cinética: así, en el equilibrio, la velocidad a la cual las moléculas disueltas pasan a la fase gaseosa es proporcional a la concentración de las mismas en la solución, y se igualará a la velocidad de solubilización. Esta será proporcinal al número de moléculas de gas que chocan a la superficie del líquido, que a su vez es proporcional a su presión parcial.

Puesto que la ley de Henry se cumple en condiciones ideales, el no cumplimiento de esas condiciones conduce a una desviación de la idealidad.

Otra causa de desviación de la ley de Henry es la disociación de gases que reaccionan con el solvente, por ejemplo, el amoníaco o el anhidrido carbónico en agua:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$$CO_2 + H_2O = CO_3H_2$$

o la disolución de sustancias que en fase gaseosa son moleculares y al disolverse forman soluciones iónicas, como el cloruro de hidrógeno con agua:

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$

En este caso, se observa que la ley de Henry todavía se cumple (aproximadamente) si se considera el producto de las concentraciones de los iones formados, en vez de la concentración de moléculas:

$$[Cl^-][H_3O^+] = k_H.P_{HCl} \qquad (7.35)$$

En general, la solubilidad de un gas es menor en una solución que en un solvente puro. Este fenómeno depende del solvente y el soluto, pero no del gas, y está regido por la ecuación:

$$Log\ (S/S_o) = k.c \qquad (7.36)$$

donde S es la solubilidad del gas en la solución y $S_o$ en el solvente puro, k una constante característica de cada soluto y c su concentración.

Al parecer este efecto se debe a que los solutos que interactúan con el solvente, ya sea por su carga, en el caso de los iones, o de su momento dipolar en los no electrolitos, orientan a los dipolos del solvente a su alrededor. Las moléculas unidas de esta forma al soluto, no estarán libres para disolver al gas. Por esta razón, también las soluciones de azúcares y otras sustancias que se unen por puentes de hidrógeno al agua disminuyen la solubilidad de los gases con respecto al agua pura. Esto explica que el efecto dependa del tipo de soluto, pero no de la naturaleza del gas.

## LEY DE HENRY Y BIOLOGIA

De ordinario, la ley de Henry se asocia con soluciones de gases en líquidos, aunque es igualmente aplicable a soluciones que contienen solutos volátiles no gaseosos. Es de importancia práctica muy grande en sistemas químicos y biológicos y merece una discusión más detallada. La efervescencia que se observa al abrir una botella de champaña es una demostración adecuada de la disminución de la solubilidad del gas -casi exclusivamente $CO_2$- conforme disminuye su presión parcial. Las embolias (burbujas gaseosas en el torrente sanguíneo) que sufren los buceadores en aguas profundas también ilustran la ley de Henry. A 40 m por debajo de la superficie marina, la presión total es aproximadamente de 6 atm. Por tanto, la solubilidad del nitrógeno en el plasma sanguíneo es del orden de 4,8/1610 o 3,0 x $10^{-3}$ mol (kg de $H_2O)^{-1}$, seis veces superior a la del nivel del mar. Si el buceador asciende hacia la superficie con demasiada rapidez, el nitrógeno gaseoso disuelto comenzará ainsolubilizarse formando burbujas. El resultado más benigno es un vértigo; el más serio, la muerte. Como el helio es menos soluble en el plasma sanguíneo, es el gas que se emplea preferentemente para diluir el oxígeno gaseoso que emplean los buceadores de aguas profundas.

## SISTEMAS LIQUIDO-LIQUIDO

Un líquido puro se evapora a una velocidad que depende del área de su superficie libre, a través de la cual

sus moléculas pueden abandonar la fase liquida. Pero una vez alcanzado el equilibrio, la presión de vapor es independiente del área expuesta. Si se introduce en un líquido, notado A, una cierta cantidad de soluto B, cuyas moléculas que no modifiquen sustancialmente las interacciones moleculares, hasta que su fracción molar sea $x_B$, se produce una disminución de la presión parcial de A en equilibrio con sus vapores. La ley de Raoult establece que la presión de vapor de A en equilibrio con la solución $P_A$ será ahora proporcional a la fracción molar de A en la solución:

$$P_A = x_A.P°_A \qquad (7.37)$$

donde $P°_A$ es la presión de vapor de A puro a la misma temperatura.

En una mezcla de dos liquidos volátiles, las respectivas presiones parciales de vapor están dadas por:

$$P_A = x_A.P°_A \quad \text{y } P_B = x_B.P°_B \quad \text{con } P = P_A + P_B \qquad (7.38)$$

ecuaciones que constituyen la ***Ley de Raoult***. Las soluciones que cumplen esta ley se denominan ***ideales***, Si bien no es posible esperar que existan soluciones líquidas ideales en el sentido de las mezclas de gases, debido a que para que exista el estado líquido es imprescindible que haya interacciones entre las moléculas, hay soluciones que se comportan en forma bastante ideal. Las condiciones para que esto se cumpla son que las moléculas tengan tamaños similares y que también las fuerzas intermoleculares A-A, A-B y B-B sean iguales. Esto lleva a que, ***en soluciones ideales, la entalpía de mezcla es cero*** (ya que no hay cambio de interacciones) y que el volumen total es la suma de los volúmenes de los componentes puros (o lo que es lo mismo, que los volúmenes molares parciales de los componentes sean los volúmenes molares de los componentes puros). Cuando un componente de una mezcla cumple la ley de Raoult, el otro la cumple también.

En la **Figura 7-12** se han graficado las presiones de vapor y la total de una mezcla de dos componentes que cumple la ley de Roault, en función de la fracción molar de uno de ellos.

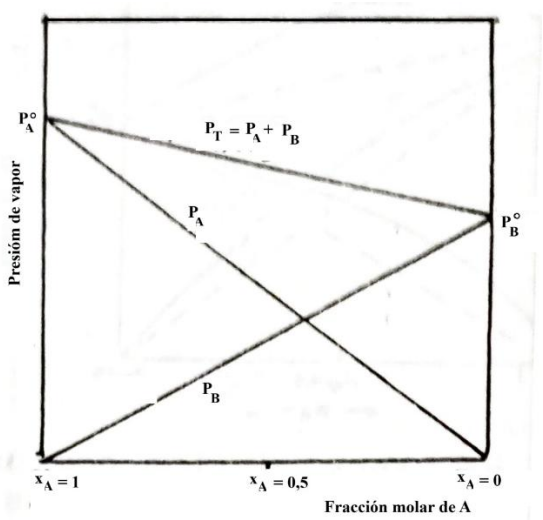



**Figura 7-12**: Presión de vapor de los componentes y total en una mezcla de líquidos que obedece a la Ley de Raoult.

Algunas de las mezclas que cumplen la ley de Raoult son benceno y tolueno a 20 °C, benceno y dicloruro de etileno a 50 °C, cloruro y bromuro n-butílicos a 50 °C, n-hexano y n-heptano a 30 °C, etc. Las temperaturas son aquéllas en las que se hicieron mediciones, siendo posible que el comportamiento sea ideal también a otras temperaturas. Notar que generalmente ambos componentes de la mezcla son física y químicamente similares, con lo que las fuerzas intermoleculares de ambos son parecidas.

Como en toda ley que describe un comportamiento ideal, la mayoría de los casos reales presentan desviaciones. Estas son:

-***Desviaciones positivas a la ley de Raoult***: Estas son las más corrientes en soluciones de dos componentes. Se caracterizan porque la presión de vapor de la mezcla es mayor que la predicha por la ley de Raoult (**Figura 7-13).** Puede probarse, además, que si un componente presenta desviaciones positivas a esta ley, el otro también la presentará. Otra observación que puede hacerse es que si uno de los componentes está en cantidades muy pequeñas, entonces el comportamiento del componente más abundante se acerca al

comportamiento ideal.

Este tipo de desviación se presenta cuando las moléculas de los componentes puros están más fuertemente unidas entre sí que lo que están las moléculas de A con las de B en la mezcla. El efecto es que las moléculas de A tienden a *"empujar"* a las de B fuera de la solución, hacia la fase vapor, y lo mismo hacen las de B con las de A. Por ello, tanto las presiones parciales de vapor de A como las de B serán mayores que las previstas por la ley de Raoult. Esto ocurre, por ejemplo, cuando las moléculas de uno de los componentes están asociadas en estado líquido y las del otro no, como p.ej. en una mezcla de heptano y etanol. Las moléculas de heptano, al interponerse entre las de etanol, destruyen parcialmente la asociación por enlaces de hidrógeno de las mismas, haciéndolas más volátiles e incrementando la presión de vapor.

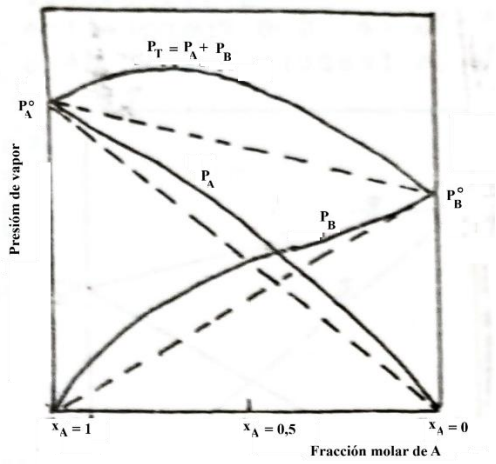


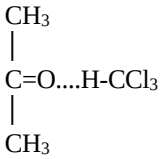

**Figura 7-13**: Presión de vapor de los componentes y total en una mezcla que presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult. Rectas punteadas: comportamiento ideal.

Otras causas de desviación positiva a la ley de Raoult son la diferencia grande en las longitudes de cadena en moléculas hidrocarbonadas, la distinta polaridad de A y de B, y la presión interna, definida como $T(dP/dT)_V$, que es una medida de la fuerza atractiva entre las moléculas del líquido.

La desviación positiva de la ley de Raoult va acompañada de una entalpía de mezcla positiva, ya que para producir la mezcla debe absorberse calor para reducir la atracción entre moléculas iguales.

-***Desviaciones negativas a la ley de Raoult*:** si se da el caso de que las moléculas de A son atraídas más fuertemente por las de B que entre sí y viceversa, resultará una desviación negativa a la ley de Raoult. Ambos componentes, al ser más fuertemente retenidos en la fase líquida en la mezcla que al estado puro, mostrarán menor presión parcial que la predicha por la ley de Raoult **(Figura 7-33)**. Estos casos son más raros que las desviaciones positivas, ya que la atracción entre moléculas de los dos componentes deberá ser mayor que las causas de desviaciones positivas, que siempre existen. También en este caso, el solvente en soluciones diluidas tiene un comportamiento cercano al ideal.

Ejemplos de este comportamiento son las mezclas de un componente ácido con una básico, por ejemplo, piridina y un ácido carboxílico, o de ácidos fuertes con agua, por ejemplo, $HNO_3 + H_2O$. En estos casos hay una formación de compuestos entre A y B, que puede ser por formación de enlaces de hidrógeno, como p. ej. entre acetona y cloroformo:



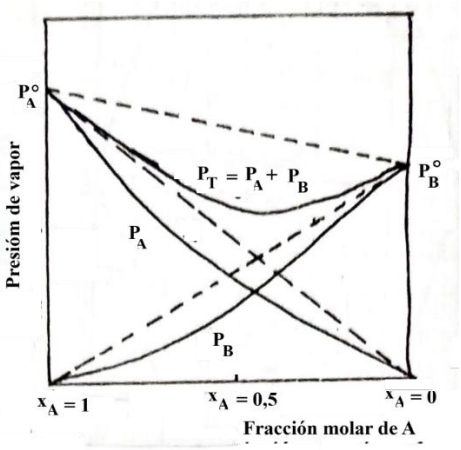



**Figura 7-14**: Presión de vapor de los componentes y total en una mezcla de líquidos que sufren una desviación negativa a la ley de Raoult. Las rectas punteadas indican el comportamiento ideal.

Cuando hay desviaciones negativas de la ley de Raoult, la entalpía de mezcla es negativa, es decir, al formarse interacciones más fuertes se desprende el exceso de energia.

En ambos tipos de desviaciones, la elevación de la temperatura tiende a acercar el comportamiento al ideal, como es de esperar ya que al aumentar la temperatura, pierden importancia varias de las fuerzas atractivas de las moléculas de los líquidos, que son las que causan las desviaciones de la idealidad, vencidas por las fuerzas térmicas.

## TERMODINAMICA DE SOLUCIONES IDEALES.

Puesto que se han definido las soluciones ideales como aquéllas que obedecen a la ley de Raoult, y que entonces tienen $\Delta H_{mezcla} = 0$, es evidente que la razón de producirse la mezcla es la variación de entropía debida al desorden al producirse la mezcla. Para mezclas ideales, se vio que ésta está dada por:

$$\Delta S_m = -R(\Sigma_i x_i . \text{Ln } x_i) \qquad (7.39)$$

y puesto que:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = -T\Delta S_m = RT(\Sigma_i x_i . \text{Ln } x_i) \qquad (7.40)$$

A estas mismas relaciones se puede llegar por un razonamiento puramente termodinámico clásico, sin recurrir a la termodinámica estadística.

La variación de estas propiedades para una mezcla ideal, en función de la fracción molar de uno de ellos, puede verse en la **Figura 7-15.**

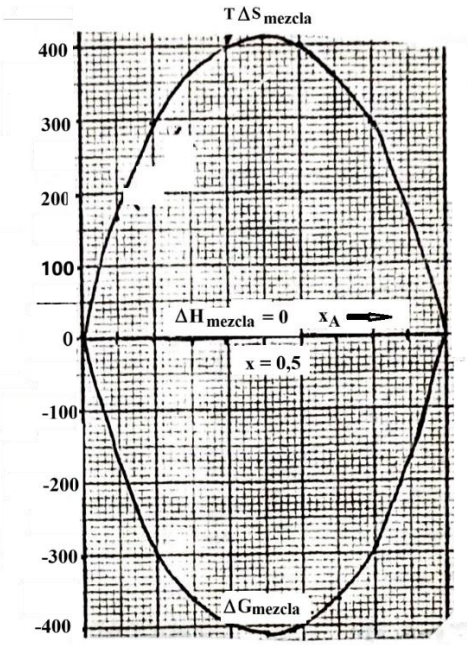



**Figura 7-15**: ΔG, ΔH y ΔS en función de la composición, para una mezcla ideal a 25 °C.

## TERMODINAMICA DE SOLUCIONES NO IDEALES

En solucions no ideales, se observa un desprendimiento o absorción de calor al producirse la mezcla, con lo que $\Delta H_m$ tendrá un valor no nulo. Además, de la interacción entre las moléculas surge que no todas las ordenaciones posibles son equiprobables, lo que variará el valor de la entropía de mezcla con respecto al dado por la ecuación (7-39).

La entalpía de mezcla deberá medirse mediante determinaciones calorimétricas al producirse mezclas de diferentes concentraciones finales.

Para el cálculo de la contribución de energía libre de Gibbs, debe tenerse en cuenta que cuando un componente de la mezcla está en equilibrio con su vapor:

$$G_{i(Solución)} = \mu_i = G_{i(vapor)} = G°_{i(vap)} + RT\ Ln\ f_i \qquad (7.41)$$

de modo que el cambio de potencial químico del componente i, cuando pasa del estado puro al de componente de una mezcla liquida, es:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu°_i = RT\ Ln\ (f_i/f°_i) \qquad (7.42)$$

donde $\mu°_i$ es el potencial químico (energía libre molar parcial) del componente i cuando está puro, $f°_i$ es la fugacidad del vapor en equilibrio con i puro, y $f_i$ es la fugacidad del vapor de i en equilibrio con la mezcla.

Para una mezcla de dos componentes, A y B, el cambio de energía libre cuando se produce la mezcla es, por mol de mezcla:

$$\Delta G_{mezcla} = \Delta\mu = x_a.\Delta\mu_A + x_B.\Delta\mu_B = x_A.RT\ Ln\ (f_A/f°_A) + x_B RT\ Ln\ (f_B/f°_B) \qquad (8\text{-}37)\ (7.43)$$

Es decir, se podrá determinar el valor de ΔG de mezcla midiendo las fugacidades de los diversos componentes de la mezcla en el vapor en equilibrio con la mezcla, y en el vapor en equilibrio con cada componente puro. Nótese que en la ecuación anterior, los valores de fracciones molares se refieren al componente en la mezcla líquida. Para una mezcla de cualquier número de componentes:

$$\Delta G_m = RT(\Sigma\ x_i Ln\ (f_i/f°_i)) \qquad (7.44)$$

En el caso de que el vapor se comporte idealmente, pueden reemplazarse las fugacidades por las presiones parciales.

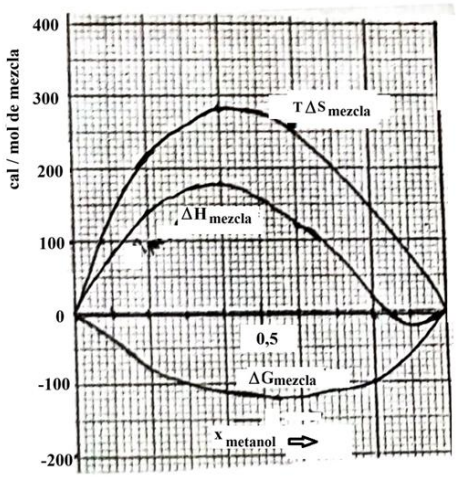



Figura 7-16: Funciones termodinámicas de una mezcla de metanol y tetracloruro de carbono.

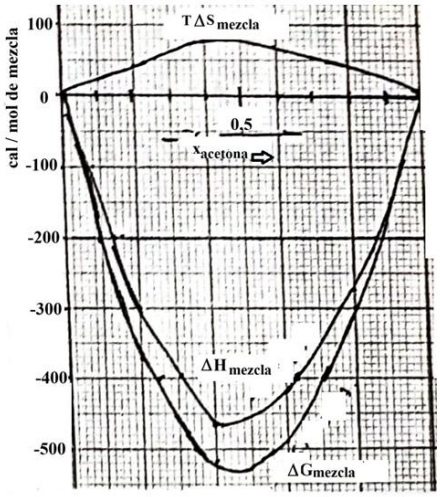



**Figura 7-17:** Funciones termodinámicas de una mezcla de cloroformo y acetona.

Las soluciones que presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult presentan un $\Delta H_m$ positivo, ya que la mezcla destruye las asociaciones moleculares de ambos componentes, para lo cual debe tomar energía del exterior. Como además las moleculas de ambos componentes estarán más libres que en estado puro, la entropía de mezcla será mayor que la ideal. Suele ser de mayor importancia el aporte entálpico. Por ejemplo, en una mezcla de tetracloruro de carbono y metanol, el tetracloruro de carbono provoca la ruptura de los enlaces de hidrógeno del metanol, para lo cual se absorbe la energía de dicho enlace. Cualitativamente se podrá predecir un valor menos negativo de $\Delta G_m$. Pueden verse los resultados para esta mezcla particular, a 25 °C, en la **Figura 7-16**, donde se graficaron las variables termodinámicas de mezcla en función de la composición.

Las soluciones que presentan desviaciones negativas a la ley de Raoult presentan un $\Delta H_m$ negativo, ya que al formarse parcialmente enlaces se desprende la energía asociada a éstos. La entropía de mezcla será menos positiva que en el caso ideal, porque las moléculas de ambos componentes tendrán una libertad menor que cuando los componentes están puros, restricción que se restará al desorden inherente a la producción de una mezcla. En la **Figura 7-17** pueden verse los parámetros termodinámicos de mezcla del sistema cloroformo-acetona.

## TIPOS DE SISTEMAS LIQUIDOS DE DOS COMPONENTES

### LIQUIDOS COMPLETAMENTE MISCIBLES

Estos son los sistemas en que se obtiene una sola fase líquida, cualquiera sea la proporción de los componentes, p. ej., benceno-tolueno, etanol-agua.

Estas soluciones se presentan generalmente cuando hay idealidad o se presentan desviaciones negativas a la ley de Raoult, ya que en estos casos la energía libre de la mezcla será menor que la de los componentes para cualquier proporción de éstos, de modo que las soluciones son siempre estables. En estos sistemas, la regla de las fases predice que habrá dos grados de libertad:

$$\Phi = 2 - 2 + 2 = 2$$

ya que existen dos fases, la líquida y la gaseosa. Los dos grados de libertad serán la composición del líquido y la temperatura, con lo que quedará fijada automáticamente la composición de la fase gaseosa y la presión de vapor total de la mezcla.

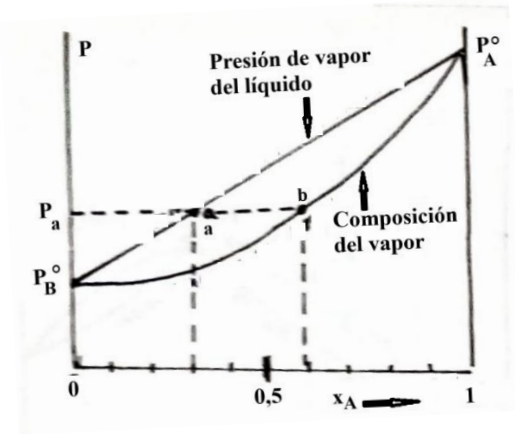



Figura 7-19: Diagrama de presión de vapor para un sistema ideal.

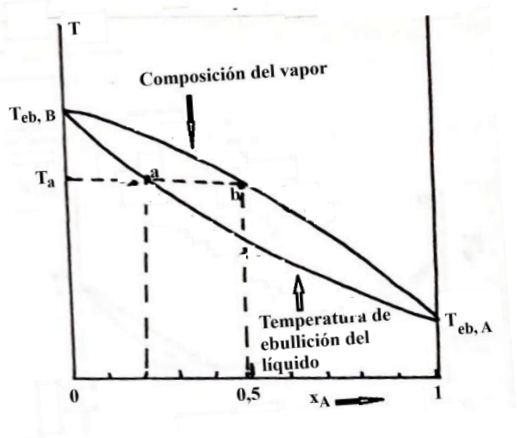



Figura 7-20: Diagrama de puntos de ebullición en un sistema ideal.

Si a una temperatura determinada se representa la presión de vapor de la mezcla en función de la composición del líquido, se tiene un diagrama de presión de vapor. En él se suele representar también la composición del vapor en equilibrio con el líquido, e invariablemente esta curva está por debajo de la que representa las presiones de vapor. Para un sistema ideal, el diagrama adopta la forma de la **Figura 7-19**. Así, una solución de composición $x_A = 0,3$ tendrá una presión de vapor $P_a$, y el vapor en equilibrio con la misma tendrá la composición b ($X_A = 0,59$).

Si se representan en un diagrama los puntos de ebullición de las mezclas en función de la composición, se obtiene el diagrama de puntos de ebullición-composición. En él se suele incluir también la composición del vapor en equilibrio con el líquido. En soluciones ideales, la temperatura de ebullición de la mezcla deberá aumentar regularmente al aumentar la proporción de componente menos volátil, y es de esperar que la fase vapor sea más rica en el componente más volátil.

La curva que representa la composición del vapor en equilibrio con el líquido se encuentra invariablemente por encima de la que representa los puntos de ebullición del líquido (v. **Figura 7-20)** Así, una solución de composición $x_A = 0,2$ tiene una temperatura de ebullición $T_a$ y el vapor en equilibrio con ella tendrá una composición b ($x_A = 0,49$, en el ejemplo).

Los sistemas con desviaciones negativas a la ley de Raoult presentan un diagrama de presión de vapor versus composición con un mínimo de presión de vapor (**Figura 7-21)**. Obviamente, para hacer que la composición particular del mínimo de presión de vapor hierva, habrá que elevar la temperatura a valores mayores que el resto de las soluciones. Ello hace que los diagramas de puntos de ebullición-composición tengan un máximo. Esta composición perteneciente al máximo se denomina ***"mezcla azeotrópica"*** (**Figura 7-22)** y en él se verifica que la composición del vapor en equilibrio con el liquido es la misma del líquido, lo que origina su nombre (del griego: hervir sin variación).

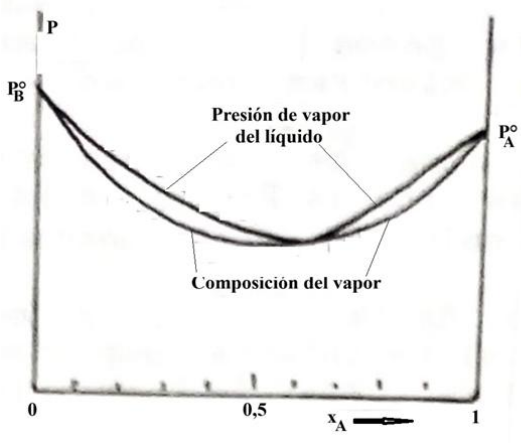



**Figura 7-21**: Diagrama presión de vapor-composición para mezclas con desviaciones negativas a la ley de Raoult.

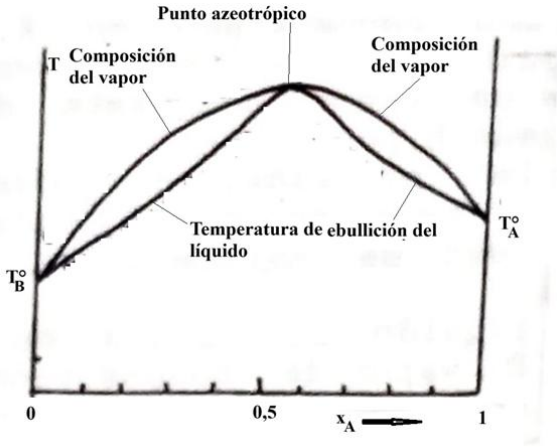



**Figura 7-22**: Diagrama temperatura de ebullición-composición para mezclas con desviaciones negativas a la ley de Raoult.

Las soluciones con desviaciones positivas a la ley de Raoult presentan una composición particular para la cual la curva de presiones de vapor-composición posee un máximo (**Figura 7-23)** y por consiguiente para llevar a ebullición a esa solución será necesario una temperatura más baja que para el resto de las soluciones, por lo que la curva de puntos de ebullición-composición posee un mínimo (**Figura 7-24**), que también corresponde a una mezcla azeotrópica. Este último tipo de soluciones es bastante común.

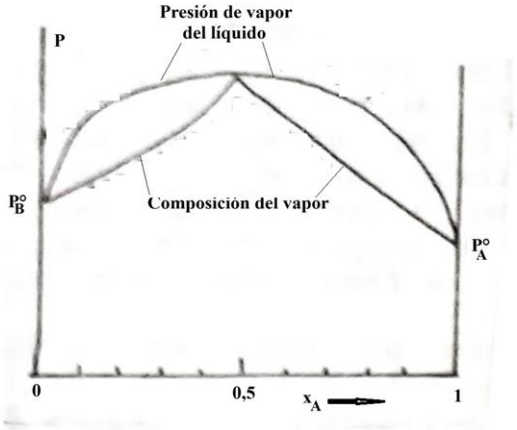



**Figura 7-23:**Diagrama de presión de vapor-composición para mezclas con desviaciones positivas a la ley de Raoult.

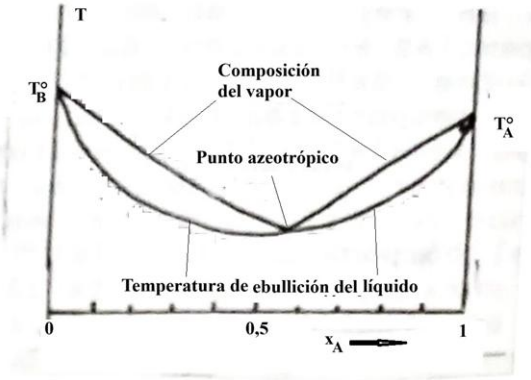



**Figura 7-24**:Diagrama de puntos de ebullición-composición paramezclas con desviaciones positivas a la ley de Raoult.

## DESTILACION

Supóngase que se hierve una mezcla de A y B (**Figura 7-25)** de composición $x_A = 0,23$. Su punto de ebullición está representado por el punto a, y será $T_a$. La composición del vapor en equilibrio estará representada por el punto b. Si dicho vapor se condensa aparte, se tendrá un líquido b' mucho más rico en el solvente más volátil (en el ejemplo, el A), mientras que el residuo quedará con mayor proporción del líquido menos volátil (el B). Este líquido b' puede destilarse a su vez a la temperatura $T_b$ obteniendo un destilado aún más concentrado en A, de composición c. Este proceso puede seguirse en un número variable de pasos hasta obtener finalmente un vapor compuesto de A puro, mientras que en el residuo quede B puro.

En la práctica, se usa una columna de destilación fraccionada, cuyo principio puede explicarse con la **Figura 7-26**, que representa esquemáticamente una columna fraccionadora industrial.

El líquido se coloca en el fondo de la columna y se calienta. El vapor de composición b pasa al recipiente superior a través de la abertura de la derecha, cuya forma de hongo lo obliga a ponerse en contacto con el líquido de composición b' que está en dicho recipiente. Esto hace que que el vapor se condense cediendo su calor de

vaporización al líquido b', el cual se evapora a su vez dando gases de composición c que pasan a la cámara inmediata superior, reproduciéndose el proceso tantas veces como cámaras haya presentes. El líquido en exceso que pudiera formarse en una cámara se vuelca por el drenaje de la izquierda en la cámara inferior.

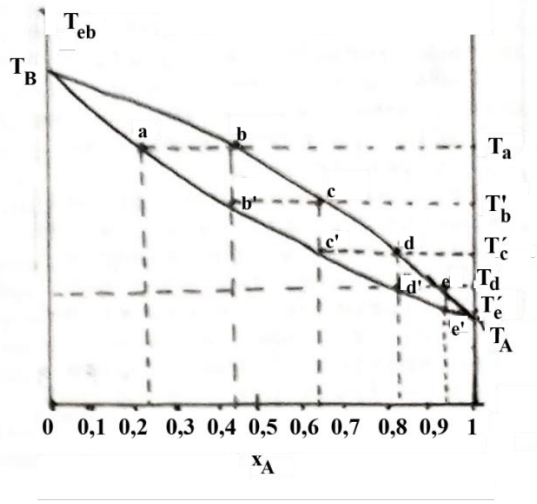
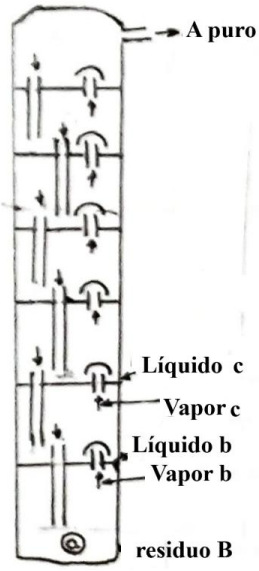



**Figura 7-25**: Diagrama ideal de puntos de ebullición-composición mostrando varios pasos de destilación fraccionada.



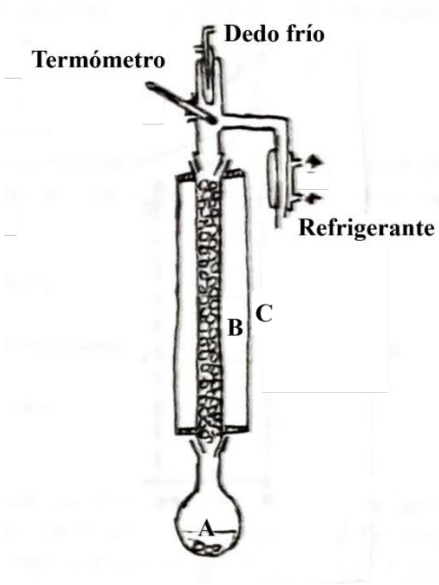




**Figura78-26:** Torre industrial para destilación fraccionada.

**Figura 7-27:** Columna de destilación fraccionada de laboratorio.

Cada cámara representa un escalón del proceso ilustrado en la **Figura 7-25,** y que se denomina ***"plato teórico"***. Puede verse en la **Figura 7-25** que para obtener A puro a partir del líquido de composición a deberán usarse por lo menos seis platos teóricos (el último no se ve en la figura porque está representado muy pequeño en el extremo derecho del gráfico), por lo que la columna de la **Figura 7-26,** que posee siete, permitirá obtener A puro en la parte superior, como vapor. Una columna de tres platos teóricos, por ejemplo, sólo permitiría obtener un líquido de composición d ($x_A$ = 0,83) a partir de a.

Las columnas de fraccionamiento que se usan en el laboratorio no constan normalmente de platos en el sentido estricto, sino que llevan un relleno variable, por ejemplo trozos de tubo de vidrio, hélices de vidrio u otros rellenos que proporcionan una gran superficie, tomando la forma de la **Figura 7-27.** En A se pone el líquido a destilar, y el relleno se coloca en la columna B, rodeada de una camisa adiabática C que impide que se disipe el calor del sistema. El vapor fluye por la columna hacia arriba, encontrándose con una corriente de líquido que cae. El líquido y el vapor se encuentran en contacto íntimo debido a la gran superficie proporcionada

por el relleno, con lo que el proceso de condensación y vaporización ocurre continuamente a lo largo de la columna. Por ello se habla de ***"altura equivalente a un plato teórico" (AEPT)*** como la longitud de la columna cuyo efecto es igual a la de un plato teórico. Esta AEPT depende de las dimensiones de la columna y del tipo de relleno y su empaquetamiento, siendo del orden de algunos cm. Puesto que para un buen funcionamiento es necesario que se establezca el equilibro entre el líquido y el vapor que llenan la columna, debe haber un buen flujo de líquido hacia abajo, lo que se consigue condensando parte del vapor en la parte superior de la columna mediante un pequeño refrigerante denominado *"dedo frío"*.

Lo antedicho se refiere a la destilación fraccionada de una mezcla que cumple la ley de Raoult. Cuando la mezcla presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult, como puede verse al repetir el escalonamiento de la **Figura 7-25** en la **Figura 7-22**, la destilación fraccionada conducirá a un sucesivo enriquecimiento de las fases vapor en el líquido que estaba en menor proporción, hasta alcanzar la mezcla azeotrópica, la cual destilará sin cambios. De este modo, si se usara un número grande de platos teóricos, siempre se obtendrá en la cabeza de la columna el azeótropo, y en el residuo el líquido que estaba inicialmente en mayor proporción.

En las soluciones con desviaciones negativas, por destilación fraccionada se obtendrá en la cabeza de la columna el vapor del componente con mayor proporción, hasta que el residuo alcanza la composición del azeótropo, destilando luego sin modificación.

## LIQUIDOS TOTALMENTE INMISCIBLES

Los líquidos totalmente inmiscibles son aquéllos que no se disuelven mutuamente, p.ej., agua y sulfuro de carbono. La aplicación de la regla de las fases da:

$$\Phi = 2-3+2 = 1$$

y esta variable será la temperatura, ya que cualquiera sea la composición del sistema, la presión de vapor total será la suma de las presiones de vapor de los componentes puros, ya que cada uno de ellos ejerce su propia presión de vapor sin verse afectado por el otro, es decir:

$$P_T = P°_A + P°_B \qquad (7.44)$$

La composición del vapor se puede hallar suponiendo comportamiento de gases ideales, con lo que:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P°_A}{P°_B} \qquad (7\text{-}45)$$

donde $n_A$ y $n_B$ son el número de moles de A y B en fase vapor. Cada uno de los dos líquidos separados hervirá cuando su presión alcance la exterior, pero la mezcla lo hará cuando la presión total $P_T$ alcance a la presión extrerior. Esta propiedad se usa para la destilación por arrastre de vapor, mediante la cual, una sustancia de alto punto de ebullición se destila a temperaturas menores haciendo pasar a su través una corriente de vapor de un líquido inmiscible en ella. Como la presión total no depende de la composición, la temperatura de ebullición de la mezcla será constante mientras estén presentes ambas fases líquidas. La cantidad relativa de cada sustancia que va a destilar estará dada por la siguiente transformación de la ecuación anterior:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A.n_A}{M_B.n_B} = \frac{P°_A.M_a}{P°_B.M_B} \qquad (7\text{-}46)$$

donde $w_A$ y $w_B$ son los pesos de A y B que destilan, y $M_A$ y $M_B$ sus masas molares. La proporción del componente menos volátil disminuye cuando los líquidos son ligeramente miscibles. Un esquema del tipo de aparato usado en la destilación por arrastre con vapor es la de la **Figura 7-28**.

El vapor generado en A pasa por una trampa para quitarle las gotas que pudiera arrastrar y se hace burbujear en el balón B donde está el líquido de alto punto de ebullición. Esto mantiene al sistema en agitación y le permite establecer el equilibrio entre el vapor y los dos líquidos. A fin de reducir al mínimo la condensación del vapor, también se calienta el balón B. Los vapores son luego condensados y recogidos. Si B tiene una presión de vapor particularmente baja, se puede acelerar la destilación intercalando entre la trampa y el balón B un serpentín de cobre calentado, a fin de hacer burbujear en B vapor sobrecalentado.

La destilación por arrastre se usa para recuperar aceites esenciales de por ejemplo, flortes, que si se

pretendiera destilar directamente se degradarían por la lta temperatura. Se suele usar agua como vapor de arrastre.

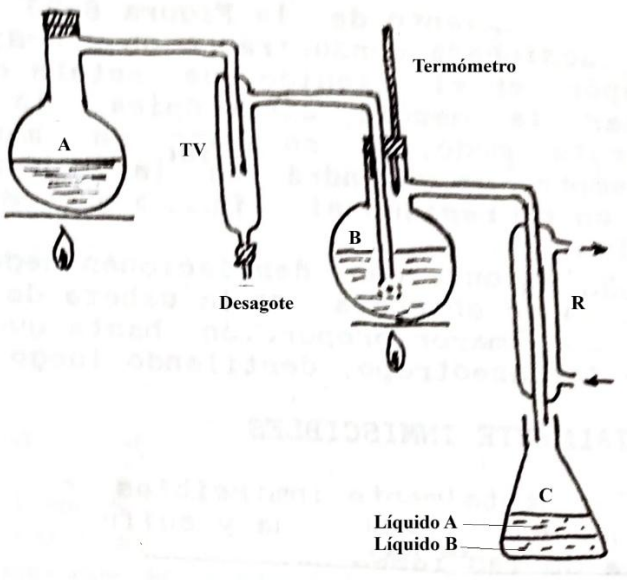



**Figura 7-28**: Equipo para destilación por arrastre con vapor. A: fuente de vapor, generalmente de agua, TV: trampa de vapor, destinada a retener gotas de A líquido que son arrastradas por su vapor, B: balón con el líquido B, R: refrigerante, C: colector del destilado.

## LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES

El más sencillo de los diagramas de fases para sistemas bicomponentes, es el de sistemas líquidos que pueden separarse en dos fases líquidas. Estos sistemas se estudian normalmente a presión constante, generalmente la atmosférica, suficientemente elevada para que, de hecho, no aparezca vapor en equilibrio con las fases líquidas, y en un intervalo de temperaturas suficientemente alto para que no se formen fases sólidas. Si la presión está determinada, las restantes variables que se han de considerar son la temperatura y la composición. Por tanto, los diagramas de fases se construyen mostrando el comportamiento del sistema en relación con estas dos variables. La composición se expresa, de ordinario, en peso por ciento de un componente, o como fracción molar.

Las mezclas líquidas que presentan desviación positiva a la idealidad, como la de la **Figura 7-29**, presentan la característica de que, si se baja suficientemente la temperatura como para que la contribución entrópica $T\Delta S_m$ sea, por lo menos en una región de concentraciones, menor que la entálpica $\Delta H_m$, se presentará un máximo de energía libre, es decir, habrá dos composiciones de mezcla estables, correspondientes a ambos mínimos de $\Delta G_m$, y una zona inestable entre ellas (**Figura 7-30).** Cualquier mezcla cuya composición esté entre los mínimos, por ejemplo, en la **Figura 7-30**, la composición c) tendrá la mínima energía libre si se separa en fos fases líquidas distintas, de composición a y b, llamadas ***"fases conjugadas"***. En este caso, se cumplen las dos condiciones siguientes:

$$n_a.\overline{ac} = n_b.\overline{bc}$$

y (7-47)

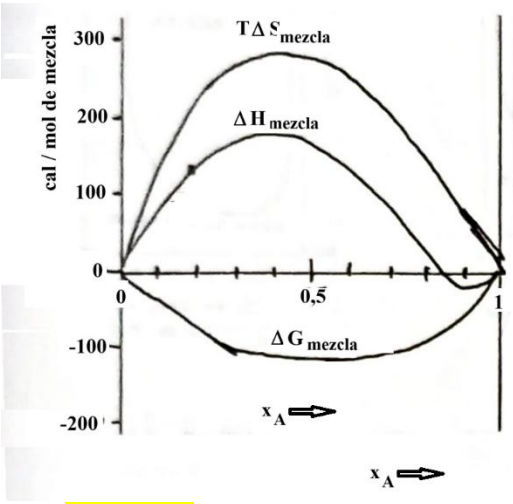
$$n_a + n_b = n_T$$

donde $n_a$ y $n_b$ son los números de moles de fase a y fase b presentes. Esta regla se llama ***"regla de la palanca"*** por su similitud con la de estática.

Obviamente, al variar la temperatura, variará la composición de las fases conjugadas. Los resultados de esto se representan en diagramas de fase, para temperaturas lo suficientemente altas como para que no se formen fases sólidas, y a presión constante. En un sistema de dos componentes con dos fases:

$$\Phi = 2\text{-}2\text{+}2\text{-}1 = 1$$

y consecuentemente, fijada la presión (r = 1), las dos variables que restan son la temperatura y la composición, que se representan en un gráfico, y de las cuales sólo una es independiente.



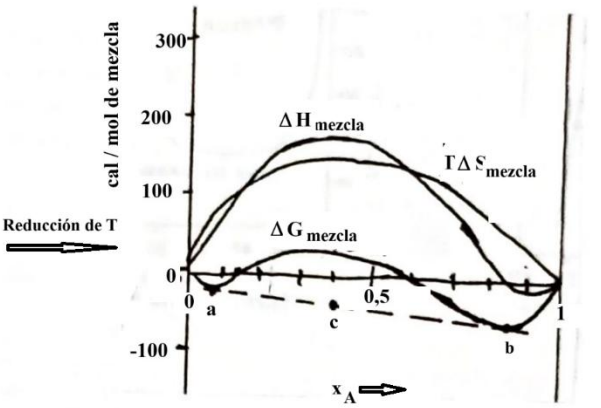
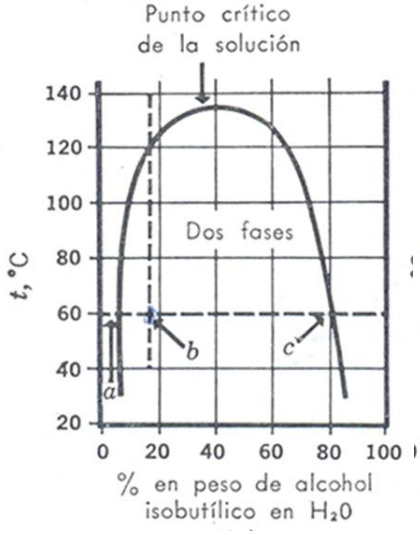
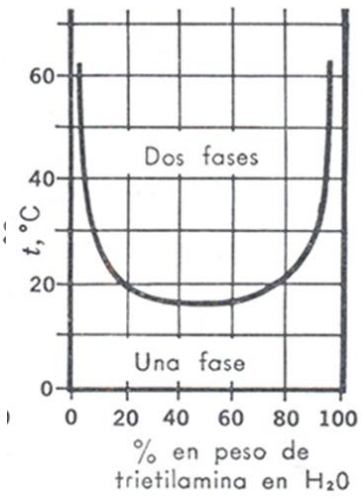




**Figura 7-29**: Mezcla con desviación positiva a la ley de Rasoult.

**Figura 7-30:** Separación de fases.

Se obtienen gráficos de tres tipos distintos, donde una curva limita la región de composición y temperatura en la que aparecen dos fases. Cualquier solución cuya composición esté en la parte externa de la curva (incluyendo a ésta) presentará una sola fase. Una solución cuya composición esté dentro de la zona bifásica (por ejemplo, c en la **Figura 7-31**) se separará en dos fases, una de A saturada con B y otra de B saturada con A, cuyas composiciones estarán dadas por los puntos a y b. La línea que une la composición total con las dos fases conjugadas se llama ***"línea de conexión"*** o ***"línea de unión"*** y en estos gráficos es horizontal. Las cantidades relativas de cada fase estarán dadas por la regla de la palanca.



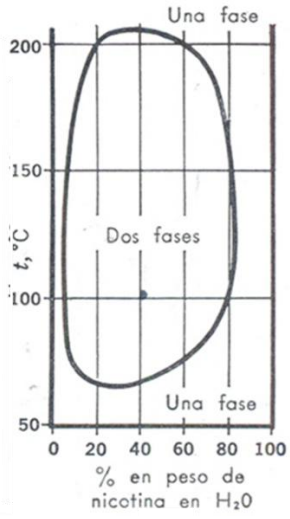




**Figura 7-31** **Figura 7-32** **Figura 7-33**

Los sistemas de las figuras precedentes, de dos componentes líquidos parcialmente miscibles a 1 atm de presión, han sido estudiados en tubos cerrados en los que la presión era igual a la presión de vapor del sistema.

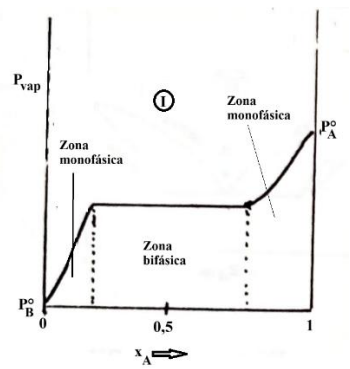
El máximo de la curva de la **Figura 7-31** se conoce como ***"temperatura crítica de solubilidad" o "temperatura superior de cosolución"***. Esta figura presenta una mezcla en la que ambos componentes se vuelven más miscibles cuanto mayor es la temperatura.

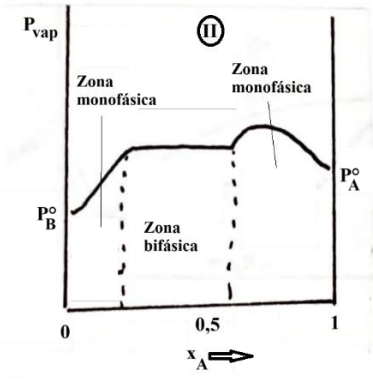
Se han observado sistemas en los que, al disminuír la temperatura, la solubilidad aumenta, por ejemplo, el sistema trietilamina-agua, de la **Figura 7-32**. Este sistema presenta un punto de cosolución inferior. este tipo de mezclas es más bien raro. Si se eleva la temperatura lo suficiente, la solución comienza a portarse

normalmente y la solubilidad comienza a aumentar, pudiéndose llegar a un punto de cosolución superior, como en las mezclas nicotina-agua (**Figura 7-33**), con una curva cerrada.

Diversos factores pueden hacer inalcanzable uno o los dos puntos de cosolución, por ejemplo, si la temperatura crítica de alguno de los componentes es inferior al punto de cosolución superior o si el punto de congelación de un componente es superior al de cosolución inferior.

La explicación del aumento de solubilidad al disminuír la temperatura es que las desviaciones positivas a la ley de Raoult son compensadas, a baja temperatura, por desviaciones negativas debidas a la formación de compuestos favorecidos por dicho descenso de temperatura. Esto se ve confirmado por el hecho de que las mezclas que presentan este comportamiento pueden invariablemente formar puentes de hidrógeno entre las moléculas de ambos componentes.



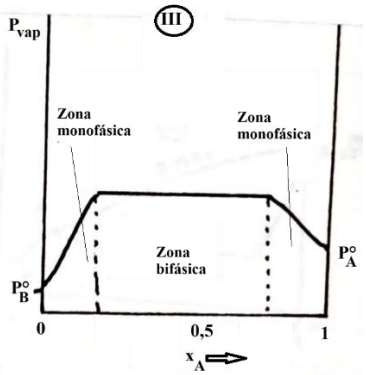




**Figura 7-34** **Figura 7-35** **Figura 7-36**

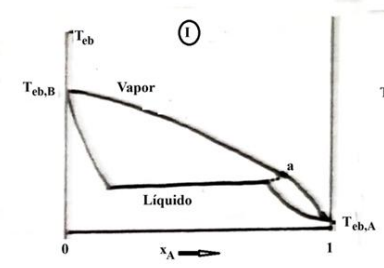
Las curvas de presión de vapor para sistemas parcialmente miscibles (**Figuras 7-34 a 7-36**) presentarán una zona plana correspondiente al intervalo de concentración en que existen dos capas. Ello se debe a que ambas capas son saturadas y por consiguiente de composición constante, y consecuentemente, de presión de vapor también constante. Solamente varía la cantidad presente de cada fase al variar la composición total. Por otro lado, al estar las dos fases líquidas y el vapor en equilibrio, los potenciales químicos de cada componente deben ser iguales en ambas fases líquidas y en el vapor, es decir:

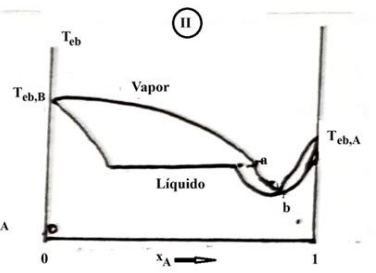
$$\mu_B(\text{en B saturado de A}) = \mu_B(\text{en A saturado de B}) = RT \text{ Ln } f_B \qquad (7\text{-}48)$$

donde $f_B$ es la fugacidad de B en el vapor (si se supone comportamiento ideal, $f_B = P_B$, la presión parcial de B en el vapor). Consecuentemente, la presión de vapor de ambas fases es la misma, permaneciendo invariable mientras haya dos fases líquidas presentes.

Para las zonas monofásicas, la presión de vapor variará con la composición en alguna de las formas indicadas en las **Figuras 7-4, 7-35 o 7-36**.

Si se hace el diagrama de puntos de ebullición-composición para cada uno de esos casos, se obtendrán curvas como las de las **Figuras 7-37, 7-38 y7-39**. Cualquier mezcla cuya composición esté comprendida en la zona horizontal destilará a temperatura constan-te, desprendiendo vapores de composición a. En los gráficos de las **Figuras 7-36 y 7-37**, el residuo se enriquece en el líquido de la izquierda (B). En el de la **Figura 7-40**, ello sucede si se comienza con una mezcla de composición total a la izquierda de a. Si se comienza con una mezcla de composición total a la derecha de a, el residuo se enriquece con A.



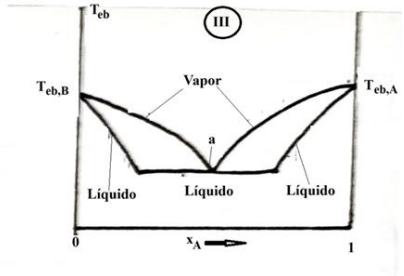




**Figura 7-37** **Figura 7-38** **Figura 7-39**

Diagramas de temperatura de ebullición-composición para mezclas parcialmente miscibles.

Prosiguiendo la destilación, finalmente la composición del residuo se saldrá de la zona horizontal, y por prosecución del proceso, podrá obtenerse como residuo uno de los componentes puros.

Los puntos a en la **Figura 7-39** y b en la **Figura 7-38** presentan lugares en las que las curvas de composición del vapor y punto de ebullición del líquido se tocan, y por consiguiente en esos puntos el líquido evaporará a composición constante, obteniéndose en la cabeza de la columna de destilación esa composición. En cambio, un buen diseño de columna fraccionadora permitirá, si el gráfico es el de la **Figura 7-37**, obtener A puro en la cabeza del destilado y B puro en el residuo (cola) del mismo.

## SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO DE DOS COMPONENTES.

Sea un sistema de dos componentes, a una determinada presión, cuando el intervalo de temperaturas utilizado corresponde a la formación de una o más fases sólidas.

El comportamiento más sencillo lo presentan aquellos sistemas para los que los líquidos son totalmente miscibles entre sí, y para las que las únicas fases sólidas que se pueden presentar, son las formas cristalinas puras de los dos componentes.

Cuando se enfrían disoluciones de diferentes composiciones se obtienen curvas temperaturas vs. tiempo, llamadas *curvas de enfriamiento,* algunas de las cuales, para las concentraciones indicadas en la **Figura 7-40,** aparecen en la **Figura 7-41**. Estas curvas de enfriamiento son las que se utilizan para obtener los datos con que se construyen los diagramas de fases.

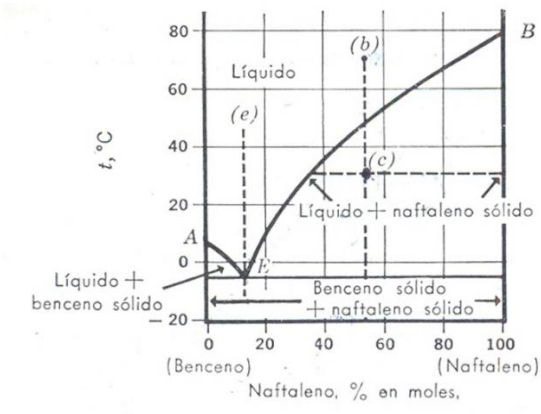



**Figura 7-40**:. Diagrama de puntos de congelación del sistema binario benceno-naftaleno a 1 atm de presión

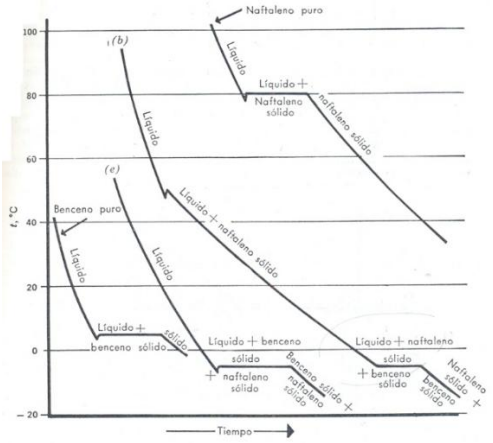



**Fig. 7-41:** Ejemplos de curvas de enfriamiento de los componentes puros y de las disoluciones *e* y *b* de la figura 7-40.

El punto *e* se llama ***eutéctico***, palabra derivada del griego, que quiere decir "fácilmente fusible", y la mezcla de sólidos que se separa se llama ***mezcla eutéctica***.

Al aplicar la regla de las fases al sistema que corresponde al punto eutéctico, como existen dos fases sólidas y una líquida en equilibrio resultará

$$L = C - F + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

y como 1 grado de libertad se ha fijado al elegir la presión, se debe deducir que, a una presión determinada, las propiedades del sistema en el punto eutéctico están determinadas completamente por el propio sistema. El hecho de que el punto de solidificación de un eutéctico sea constante, no implica que se haya formado un compuesto definido, por la razón de que la mezcla eutéctica tiene diferente composición a presión diferente y porque las microfotografías de su estructura muestran que el sólido es una mezcla de dos formas microcristalinas.

Una variante en la formación de un eutéctico simple aparece cuando los sólidos que lo forman son parcialmente solubles en estado sólido, uno en el otro. El sistema plata-cobre es un ejemplo, cuyo diagrama aparece en la **Figura 7-42.**

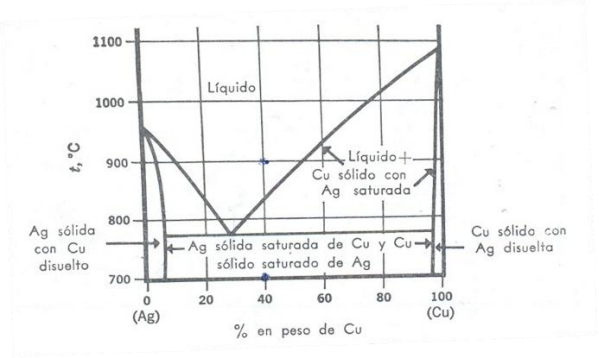



**Figura 7-42**. Diagrama de enfriamiento del sistema plata-cobre a 1 atm de presión.

Cuando se estudian sistemas binarios solidificados con el microscopio se ve (**Figura 7-43**) que en la cristalización de una aleación fundida correspondiente al eutéctico, se forma un sistema bifásico sólido compuesto por una fina mezcla de pequeños cristales de dos tipos (**Figura 7-43, b).** Al cristalizar un sistema de composición arbitraria, los cristales grandes de uno de los componentes, que se separaron durante la solidificación del eutéctico, quedan incrustados en la mezcla fina de cristales formando el eutéctico (**Figura7-43, a, c**).

**Figura 7-43**: microfotografías de las aleaciones de alcanfor con m-nitroanilina; a: fraccion molar de alcanfor $x_{alc}$ = 0,8 (X 75); b: $x_{alc}$ = 0,7, eutéctico, (X 450) y c: $x_{alc}$ = 0,4 (X 90).

## SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO CON DOS COMPONENTES: FORMACIÓN DE COMPUESTOS

Los sistemas en los que los componentes muestran cierta afinidad uno con el otro, dan lugar, algunas veces, a la formación de un compuesto que existe en estado sólido, el cual corresponde a una relación molar sencilla de los dos componentes. Un ejemplo de estos sistemas es el que forman el ácido fórmico y la formamida, cuyo diagrama aparece en la **Figura 7-44.** Otro del sistema zinc-magnesio se presenta en la **Figura 7-45**.

Cada medio diagrama de la **Figura 7-44** corresponde al diagrama de un solo eutéctico de la sección anterior

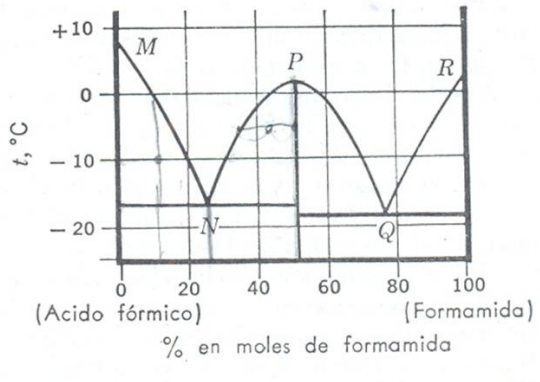



**Figura 7-44**: Diagrama de enfriamiento del sistema ácido fórmico·formamida a 1 atm, con formación del compuesto máximo,
1-1 molar en estado sólido.

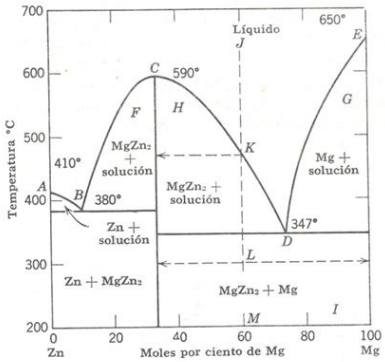



**Figura 7-45:** Diagrama de fases y sus composiciones respectivas, con un

para el sistema zinc-magnesio.

La formación de compuestos en estado sólido aparece con frecuencia en la formación de los hidratos. La **Figura 7-46** representa la formación de compuestos hidratados del ácido sulfúrico, en estado sólido. De nuevo este diagrama es de fácil interpretación considerándolo como una serie de diagramas de un solo eutéctico.

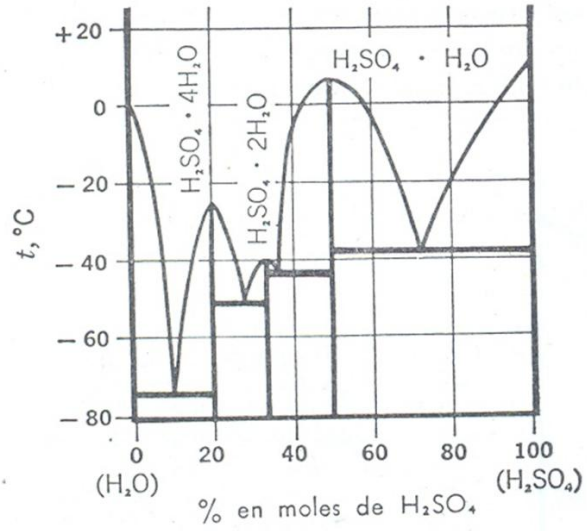



**Figura 7-46:** Diagrama de enfriamiento del sistema $H_2O$-$H_2SO_4$, en el que aparece la formación de diferentes compuestos sólidos.

Cuando los compuestos sólidos no tienen suficiente estabilidad para subsistir a la temperatura a la cual funden, pueden surgir algunas complicaciones. En estos casos, el sólido inestable se separa en disolución y uno u otro componente en forma sólida. Este caso corresponde al ejemplo del sistema fluoruro de calcio-cloruro de calcio, que se representa en la **Figura 7-47**. La descomposición de este compuesto sólido se conoce como una ***reacción peritéctica*** o una ***fusión incongruente.*** De esta forma el cristal equimolecular $CaF_2 \cdot CaCl_2$ de la **Figura 7-47**, se disocia a 737 ºC en una disolución de composición *B* y $CaF_2$ sólido. La línea de trazos representa el diagrama que debiera haberse obtenido, si el compuesto hubiese podido alcanzar un punto congruente de fusión. Esta línea ayuda a visualizar el comportamiento de las fases, aunque naturalmente, no tiene existencia real.

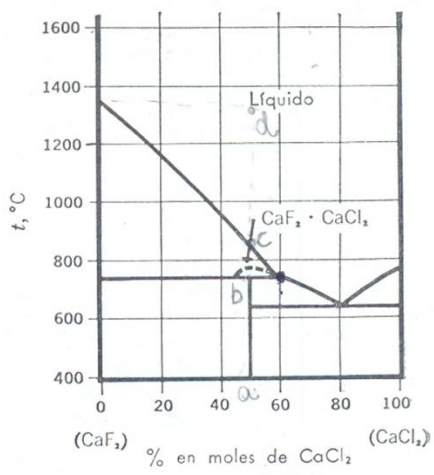



**Figura 7-47**: Diagrama de enfriamiento del sistema $CaF_2$-$CaCl_2$ en el que aparece la fusión incongruente del compuesto sólido $CaF_2.CaCl_2$ a 737°C.

SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO CON DOS COMPONENTES: SÓLIDOS MISCIBLES.

Debido a la importancia que tienen las aleaciones, vemos los sistemas que presentan en estado sólido una sola fase, por la miscibilidad total de los dos componentes sólidos. Anteriormente se señaló que la solubilidad parcial mutua de dos fases sólidas modifica el diagrama de fases que corresponde a un solo eutéctico. Esta miscibilidad parcial se presenta con frecuencia, cuando los átomos de un componente son pequeños y pueden colocarse en los espacios intersticiales de la red del compuesto, con átomos de mayor tamaño. De esta forma resultan las llamadas ***aleaciones intersticiales***. Los átomos de carbono de una aleación que contiene carbono se acomodan normalmente de esta forma.

La miscibilidad total de dos fases sólidas resulta, normalmente, cuando los átomos o moléculas de los dos compuestos son aproximadamente del mismo tamaño, y los de uno pueden sustituir a los del otro componente, formando una red llamada de ***aleación sustitucional***. El sistema cobre-níquel, que se representa en la **Figura 7-48,** presenta este comportamiento.

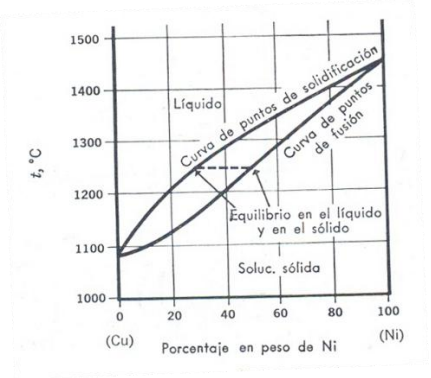



**Figura 7-48**: Diagrama de las fases sólida-líquida a 1 atm de presión, de un sistema Cu-Ni que presenta miscibilidad total en los estados líquido y sólido.

La curva superior, de las dos que aparecen en el diagrama, muestra las temperaturas a las cuales solidifican disoluciones de diferente composición, mientras la curva inferior suministra la composición del sólido que se separa en el punto de congelación. En este sistema, la fase sólida es más rica en el componente del punto de fusión más alto, que la disolución de la cual se separa. Las aleaciones que contienen 60 por 100 de cobre y 40 por 100 de níquel, forman lo que se llama ***constantan.***

**SISTEMAS TRICOMPONENTES**

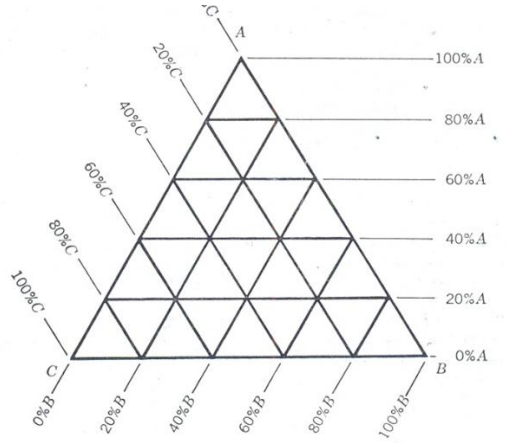



**Figura 7-49**: Diagrama triangular para representar sistemas tricomponentes.

Para representar el comportamiento de los sistemas con tres componentes sobre un diagrama bidimensional, es necesario considerar que ambas, presión y temperatura están determinadas.

Las cantidades de los tres componentes, generalmente en %, se representan en un gráfico triangular, como el que aparece en la **Figura 7-50**. Los vértices del triángulo, llamados *A, B,* C corresponden a los componentes puros *A, B,* C. El lado del triángulo opuesto al vértice *A,* por ejemplo, indica ausencia de componente *A*. De esta forma, las líneas horizontales que cruzan el triángulo corresponden a incrementos en el porcentaje de *A,* desde cero en la base a 100 %.

Este método hace posible el manejo de la composición de los sistemas de tres componentes y la composición total siempre es igual a 100 %, porque el resultado geométrico de la suma de las tres distancias perpendiculares desde un punto a las tres aristas del triángulo es igual a la altura del triángulo.

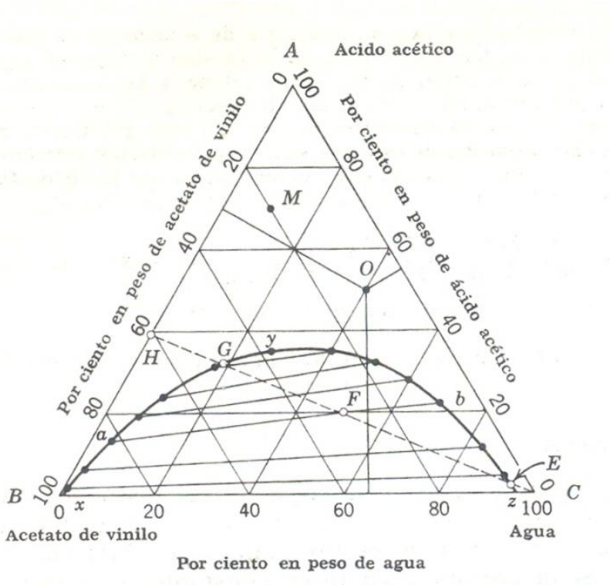



**Figura 7-50**: diagrama de fases tricomponente a 25 ºC, mostrando regiones de miscibilidad e inmiscibilidad y la forma de calcular la composición de un punto cualquiera.

El sistema tricomponente más sencillo es un sistema líquido que se separa en dos fases. El sistema ácido acético-cloroformo-agua (**Figura 7-51**) es un sistema de este tipo, que presenta a 18 °C una región de dos fases, cuando la cantidad de ácido acético es pequeña. Una parte imprescindible del diagrama son las ***líneas de enlace*** a través de la zona bifásica, que unen las composiciones de las dos fases que están en equilibrio.

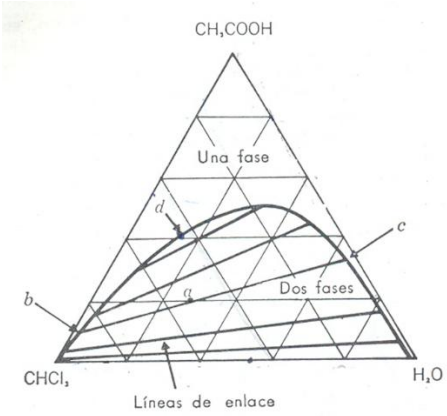



**Figura 7-51:** El sistema líquido ácido acético-cloroformo-agua a 1 atm de presión y 18°C.

Así, para la composición total que corresponde al punto *a,* en la zona bifásica, están en equilibrio una fase de composición *b* con otra de composición *c*. Existe un solo punto en la línea límite, indicado con *d,* que se llama ***punto crítico isotérmico* o *punto de pliegue*** que es equivalente a las ya caracterizadas temperaturas críticas de solubilidad o puntos de cosoluto, en los que las composiciones de las dos fases en equilibrio se hacen iguales a la de este punto.

Al aplicar la regla de las fases al sistema correspondiente, para un punto de la región de dos fases, se obtiene

$F = C - F + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$

Los 3 grados de libertad corresponden a presión, temperatura y una composición variable. Por esto, la composición de ambas fases no puede fijarse arbitrariamente. Si se elige una de ellas, la línea de enlace entre composiciones fija la de la otra fase.

Los sistemas de tres componentes que comprenden fases sólidas y líquidas surgen cuando se consideran sistemas formados por dos sales y agua. El comportamiento más sencillo es el que corresponde a la **Figura 7-52**, donde las dos sales son un poco solubles y el diagrama muestra curvas para las composiciones de las disoluciones saturadas.

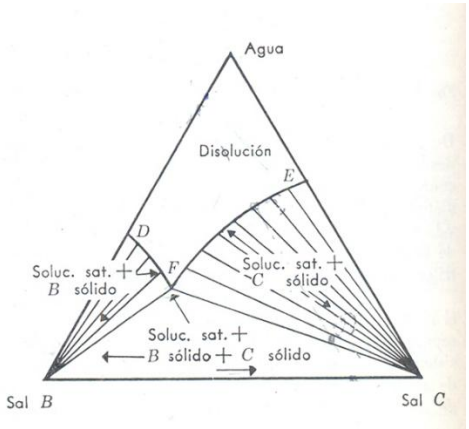



**Figura 7-52**: Esquema de un diagrama de fases para un sistema formado por dos sales y agua, a una determinada temperatura y presión.

Las líneas de enlace indican que las disoluciones saturadas a lo largo de las líneas *DF* y *EF* están en equilibrio con los sólidos *B* y C, respectivamente. El punto *F* corresponde a un sistema en el que la disolución está en equilibrio con las dos sales.

La eliminación de agua desde el punto *F* desplaza la descomposición total hacia la base del triángulo. El resultado de este hecho es que se forman más sales sólidas que quedan en equilibrio con la cantidad decreciente, pero en la misma concentración de disolución saturada.

Por último, los sistemas de tres componentes en los que estos componentes forman dos a dos sistemas de un solo eutéctico, corresponden al ejemplo del sistema plomo-estaño-bismuto. La representación tridimensional (**Figura 7-53**) muestra, de forma descriptiva, el comportamiento de las fases como función de la composición y temperatura bajo la presión constante de 1 atm. En los estudios cuantitativos, es más adecuado expresar los valores de cada diferente temperatura sobre gráficos triangulares.

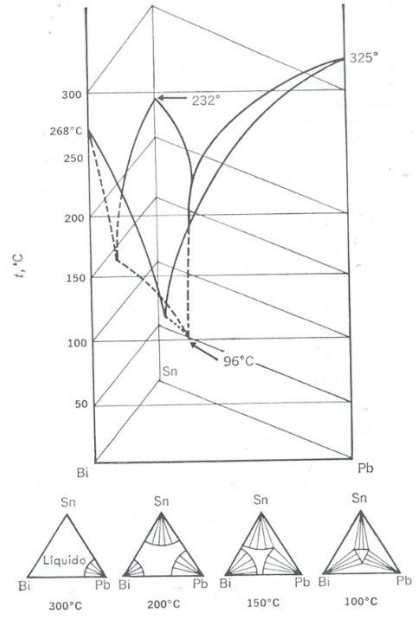



**Figura 7-53:.** El sistema de tres componentes plomo-estaño-bismuto

Si se enfría una disolución que contiene 32 % de Pb, 15 % de Sn y 53 % de Bi, el líquido subsiste hasta los 96°C, por bajo de la cual los tres componentes se separan en forma sólida.

La regla de las fases indica que en este punto, llamado ***eutéctico ternario*** hay

C - F + 2 = 3 - 4 + 2 = 1 grado de libertad

Puesto que este grado se ha empleado para fijar la presión, al sistema ya no le restan más variables. Es característico de estos eutécticos ternarios que el punto eutéctico está a temperatura más baja que los puntos de fusión de los componentes puros.

## ALEACIONES: EL EFECTO DE ALEACIÓN

Una aleación se define como una mezcla de dos o más metales que forma un todo más o menos homogéneo. Hay varias clases de aleaciones que dependen de cómo se han mezclado los metales -como soluciones sólidas, como compuestos intermetálicos, etc.-. Finalmente, hay una clase especial de aleaciones, llamadas ***amalgamas***. Éstas son, específicamente, aleaciones en las cuales uno de los constituyentes es el mercurio.

Las aleaciones son productos que son superior, en uno o más aspectos, a los metales puros a partir de los cuales se fabrican. Algunas son

***Punto de fusión***. Es éste generalmente (pero no siempre) más bajo que el punto de fusión de cualquiera de los dos componentes puros y éste puede ser o no un resultado conveniente, que depende de la aplicación. Además, puede existir ahora un amplio intervalo de fusión más que un punto de fusión definido. Esto, a veces es ventajoso como, por ejemplo, en el uso de las aleaciones de estaño-plomo como soldaduras, donde se requiere un amplio intervalo de temperaturas de trabajo a través del cual la mezcla metálica existe como una pasta semisólida.

***Propiedades físicas***. La dureza es frecuentemente muy aumentada. En efecto, ésta es una de las razones principales por las cuales se fabrican las aleaciones. Puesto que la rigidez, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto, la resistencia al choque y muchas otras propiedades son afectadas

también por la aleación, una parte principal de la tecnología de las aleaciones se interesa en el efecto de éstas sobre las propiedades físicas.

***Conductividad térmica y eléctrica***. Estas dos propiedades, generalmente son reducidas. Ciertas aleaciones, tales como el *Cromel,* una mezcla de cromo y níquel, son empleadas para fabricar alambres de resistencias para elementos tales como calentadores eléctricos, debido a sus resistividades relativamente altas.

***Corrosibilidad***. Ésta es con frecuencia marcadamente reducida. El *acero inoxidable,* el *Duriron* (una aleación de hierro y silicio), la *plata alemana* y muchas otras aleaciones, pueden ser citadas como ejemplos que demuestran este efecto. Éste, nuevamente, como el efecto de la aleación sobre las propiedades mecánicas, es uno de los principales campos de interés técnico.

# 8
# TERMODINAMICA DE SOLUCIONES

## ASPECTOS MOLECULARES DE LAS SOLUCIONES

### CAUSAS DE LA SOLUBILIDAD

Es frecuentemente dicho que la solubilidad es debida a fuerzas moleculares. Esto es incorrecto, como puede ser visto del hecho de que dos gases se mezclan en todas proporciones y tienen solubilidad mutua infinita. El mezclado es debido, no a una interacción sino al movimiento de las moléculas y al hecho de que el estado mezclado es inmensamente más probable que el estado no mezclado. La solubilidad mutua de los gases es entonces un aspecto del origen estadistico del segundo principio de la termodinámica.

Sin embargo, cuando las moléculas se colocan muy cercanas entre sí, como en los estados condensados, las fuerzas intermoleculares tienen una influencia decisiva y pueden ya sea aumentar o decrecer la tendencia hacia el mezclado. Supóngase que dos líquidos A y B están contenidos en un vaso aislado de modo que la condición de equilibrio es el maximo de entropía o de la probabilidad termodinámica $\Omega$. El mezclado de las moléculas ciertamente causará un incremento de entropía debido al aumento de desorden. Sin embargo, puede ocurrir que la fuerza atractiva A-B sea menor que la A-A o la B-B. En este caso el mezclado completo implicaría un incremento de la energía potencial del conjunto entero y, puesto que el sistema esta aislado, esto sólo puede ser alcanzado por extracción de energía del movimiento térmico de las moléculas (lo que causará un descenso de la temperatura). Esto causará un descenso de la aleatoriedad del movimiento térmico (traslación, vibración, rotación) y de la entropía del sistema. Entonces, cuando los dos factores se consideran juntos, puede ocurrir que el máximo de entropía total sea alcanzado cuando la miscibilidad no sea completa.

Las mismas ideas pueden ser discutidas en térmicos de la energía libre de Gibbs, si se desea discutir el equilibrio a temperatura y presión constantes, en lugar de condiciones de aislamiento. Puesto que G = H - TS, un descenso de G es favorecido por un descenso de H y un incremento de S.

De la discusión de arriba, parece probable que el más alto valor de S puede ahora ocurrir en un mezclado completo o casi completo, puesto que el baño termostático evita el descenso de la energía térmica. El efecto de las fuerzas intermoleculares en determinar la solubilidad mutua de los dos líquidos es ahora principalmente una cuestión de su influencia en la entalpía.

Sea $w_{AA}$ el incremento de energía potencial cuando se juntan un par de moléculas A (y es una cantidad negativa). Sean similarmente $w_{AB}$ y $w_{BB}$ las energías potenciales de interacción A-B y B-B en equilibrio en el estado líquido. Por simplicidad supondremos que los dos tipos de moléculas son de forma y tamaño similares y que el número promedio de moléculas mas cercanas de una en particular (z) es el mismo en los líquidos puros que en la mezcla. La transferencia de una molécula de A desde el líquido puro A al líquido puro B, y una molécula de B en el sentido contrario incrementará la energía potencial del sistema en:

$$\Delta U = z(2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}) \qquad (8\text{-}1)$$

Este cambio de energía puede suponerse que es la mayor parte del $\Delta H$ de mezcla y dará cuenta de él enteramente si el movimiento térmico de las moléculas se puede suponer que no es afectado por los cambios en sus proximidades. Surge que cuando $w_{AB}$ es una cantidad negativa menor que el promedio de $w_{AA}$ y $w_{BB}$, hay un incremento en la entalpía de mezclado, lo que trabaja en oposición al aumento de entropía cuando se intenta minimizar G. Si la magnitud relativa de $w_{AB}$ es suficientemente pequeña puede ocurrir que el mímimo valor de G se alcance a un cierto grado de mezclado que no corresponda a una miscibilidad completa de los dos líquidos. Esto ocurre frecuentemente, p.ej., cuando una sustancia polar es mezclada con una no polar, debido a la gran energía de interacción $w_{AA}$ de las moléculas polares entre sí cuando se compara con la débil interacción $w_{AB}$ de las moléculas polares con las apolares.

Deben aparecer comportamientos no ideales cuando:

(a) haya desigualdad en el tamaño de las moléculas, y
(b) disparidad en las fuerzas intermoleculares.

Ambos factores pueden resultar en desviaciones positivas o negativas a la ley de Raoult. En soluciones de polímeros, donde las diferencias de volumen molecular entre soluto y solvente pueden ser extremas, el factor (a) es muy importante y conduce a desviaciones negativas; con soluciones mas normales esto lleva a desviaciones positivas, pero para tales soluciones este factor tiende frecuentemente a ser bastante menos significativo que el factor (b).

Si hay fuertes interacciones específicas entre las especies A y B, la energía potencial $w_{AB}$ en la ecuación (8-1) es más negativa que el promedio de $w_{AA}$ y $w_{BB}$. Esto da lugar a un $\Delta H$ de mezcla negativo. Consecuentemente $\Delta G$ es mas negativo que el visto para mezclas ideales en el capítulo anterior. Consecuentemente $P_A < P_A° x_A$ y las desviaciones de la ley de Raoult son negativas.

El caso inverso, cuando $w_{AB}$ es menos negativo que el promedio de $w_{AA}$ y $w_{BB}$, parece ocurrir frecuentemente en mezclas orgánicas, especialmente cuando las moléculas no son fuertemente polares. En este caso las atracciones moleculares son principalmente debidas a fuerzas de dispersión de London y estas parecen ser algo menores entre moléculas diferentes que entre moléculas iguales. Esta situación conduce a $\Delta H$ de mezclado positivos y a presiones parciales que son mayores que lo que se esperaría de la ley de Raoult.

Estos resultados están en concordancia general con la observación experimental. P.ej., Hildebrand mostró que las desviaciones negativas son usualmente asociadas con mezclado exotérmico y contracción de volumen en el mezclado. Las desviaciones positivas están acompañadas con absorción de calor y con expansión.

## EL POTENCIAL QUIMICO DEL SOLVENTE EN SOLUCIONES IDEALES

Para soluciones ideales, y para solventes en soluciones reales, la ley de Raoult relaciona la presión de vapor del solvente con la fracción molar del mismo en la solución, de acuerdo con la ecuación:

$$P_A = x_A^s . P°_A \qquad (8\text{-}2)$$

donde $P_A$ es la presión de vapor del solvente en la solución, $P°_A$ es la presión de vapor del solvente cuando está puro, y $x_A^s$ es la fracción molar del solvente en la solución. Salvo que la presión de vapor sea muy alta, puede suponerse que el vapor en equilibrio con la solución se comporta como un gas ideal. Puesto que el vapor está en equilibrio con la solución, el potencial químico del solvente en la fase vapor y en la solución debe ser el mismo (ya que, si fuera diferente, migrarían moléculas de la fase con mayor potencial químico a la de menor, hasta que se establece el equilibrio):

$$\mu_{A(g)} = \mu°_{A(g)} + RT \text{ Ln } P_A = \mu°_{A(g)} + RT \text{ Ln } x_A^s . P°_A = \mu_{A(\text{solución})} \qquad (8\text{-}3)$$

Consecuentemente, entre dos soluciones de concentraciones de solvente $x_1$ y $x_2$, la diferencia de potencial químico será:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \text{ Ln } \frac{P_2}{P_1} = RT \text{ Ln } \frac{x_2}{x_1} \qquad (8\text{-}4)$$

Lo que tiene mas interés, al tratar con el solvente en una solución, es conocer la variación de potencial químico con respecto al que tiene el solvente puro (que es igual a su energía libre molar). Por esta razón se acostumbra a tomar como estado standard o normal al solvente puro. Consecuentemente, se define $G° = \mu°$ como la energía libre molar del solvente puro, es decir, cuando $x_A = 1$. Aplicando esto a la ecuación anterior:

$$\mu_A = \mu°_A + RT \text{ Ln } x_A/1 = \mu°_A + RT \text{ Ln } x_A \qquad (8\text{-}5)$$

Una solución es ideal sólo si (8-5) es aplicable a todos los componentes en una región dada de composición. Sin embargo, no es necesario que (8-5) sea aplicable en todo el intervalo de composiciones. Una solución puede aproximarse en un comportamiento ideal en una región, pero no en otras.

Una solución perfecta es aquélla que es aproximadamente ideal en todo el intervalo de composiciones.

En una solución ideal, las propiedades molares parciales tales como entalpía molar parcial y el volumen molar parcial son independientes de la composición. Esto significa que son iguales a los valores molares de los componentes puros.

## POTENCIAL QUIMICO DEL SOLVENTE EN SOLUCIONES NO IDEALES

En soluciones no ideales, y en condiciones en que no se cumple la ley de Raoult, sigue siendo cierto que el potencial químico del solvente en la fase líquida y en la gaseosa en equilibrio con ella son iguales. Sin embargo, ahora hay que utilizar la fugacidad en lugar de la presión, de modo que, reteniendo como estado standard al solvente puro, se tiene que:

$$\mu_A = \mu°_A + RT \text{ Ln } f/f° \qquad (8\text{-}6)$$

donde *f* es la fugacidad del vapor del solvente en equilibrio con la solución, y *f*° la fugacidad del vapor de solvente en equilibrio con éste puro. Al trabajar con soluciones, es más conveniente introducir la ***actividad, a***, definida como:

$$a = f/f° \qquad (8\text{-}7)$$

de modo que la (8-6) queda:

$$\mu = \mu° + RT \text{ Ln } a \qquad (8\text{-}8)$$

Nótese que *f*° no necesariamente vale la unidad. Comparando con la ecuación correspondiente para soluciones ideales (8-5), puede notarse que la introducción de un ***coeficiente de actividad*** definido como $\gamma = a/x$ o $a = \gamma.x$, facilita el empleo de las fórmulas. El coeficiente de actividad $\gamma$ representa la no idealidad del comportamiento del solvente en la solución, y será menos ideal este comportamiento cuanto más diferente de la unidad sea el coeficiente de actividad. Puesto que las soluciones reales muy diluídas satisfacen la ley de Raoult, se concluye que $\gamma \rightarrow 1$ si se diluye la solución, es decir, a medida que $x_A \rightarrow 1$ y $x_B \rightarrow 0$ ($x_B$: fracción molar del soluto).

El camino más inmediato para calcular el coeficiente de actividad del solvente es medir la presión parcial del solvente en la solución de fracción molar $x_A$ y hacer la relación

$$\gamma = \frac{P_A}{x_A P°_A} \qquad (8\text{-}9)$$

Si el vapor no se comporta idealmente, habrá que emplear las fugacidades en lugar de las presiones.

## POTENCIAL QUIMICO DE SOLUTOS EN SOLUCIONES IDEALES

Supóngase que se tiene una solución diluida de un soluto volátil B, no electrolítico. Debe cumplirse la ley de Henry:

$$P_B = k_H.C_B \qquad (8\text{-}10)$$

donde $k_H$ es una constante de proporcionalidad, $P_B$ la presión de vapor de B en equilibrio con la solución en la cual su concentración es $C_B$. Puesto que los potenciales químicos del soluto en la fase vapor y en la solución deben ser los mismos, entonces:

$$\mu_{B(sol)} = \mu_{B(g)} = \mu°_{B(g)} + RT \text{ Ln } P_B = \mu°_{B(g)} + RT \text{ Ln } kC_B \qquad (8\text{-}11)$$

y la variación del potencial químico del soluto, al pasar de una solución de concentración $C_1$ a otra $C_2$, es:

$$\Delta\mu = RT \text{ Ln } P_2/P_1 = RT \text{ Ln } C_2/C_1 \qquad (8\text{-}12)$$

Si ahora definimos como estado de referencia para el soluto a aquél en que la concentración es unitaria, es decir, $C_1 = 1$, se tiene:

$$\mu_B = \mu°_B + RT \text{ Ln } C_B \qquad (8\text{-}13)$$

Ahora bien, ***¿cuál es la manera correcta de expresar las concentraciones?*** La forma más correcta, porque es independiente de la temperatura, y de las variaciones de volúmenes molares parciales, es la molalidad *m*. Sin embargo, es bastante común usar la molaridad (M) y en forma menos frecuente, la fracción molar.

## POTENCIAL QUIMICO DEL SOLUTO EN SOLUCIONES NO IDEALES

Supóngase ahora que el soluto no se comporta idealmente. Aún así, se cumple que:

$$\mu_{B(sol)} = \mu_{B(g)} = \mu°_B + RT \text{ Ln } f_B \qquad (8\text{-}14)$$

y en consecuencia:

$\Delta\mu = RT\ Ln\ f/f^\circ$ o $\mu = \mu^\circ + RT\ Ln\ f/f^\circ$ (8-15)

Si se define ahora nuevamente a la actividad como $a = f/f^\circ$, entonces:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ Ln\ a \qquad (8\text{-}16)$$

Ahora hay que definir cuál es el estado de referencia. Manteniendo el paralelismo con el estudio de los gases, se elige como estado de referencia a aquél en que la fugacidad es igual a la de una solución que se comportara idealmente, y cuya concentración fuera unitaria. Aquí surge nuevamente la cuestión de qué sistema se usa para medir concentraciones, y la respuesta es la misma que arriba.

Comparando con la expresión para soluciones ideales, puede definirse el coeficiente de actividad:

$$\gamma = a/c \text{ o } a = \gamma.c \qquad (8\text{-}17)$$

Aquí cabe hacer una reflexión: un soluto es un soluto, sea o no volátil, de modo que las expresiones deducidas serán válidas, tanto para solutos volátiles como para los que no lo son. Además, si un soluto X se compara con otro Y, a la misma concentración, siempre que ésta sea lo suficientemente elevada como para que las soluciones no se comporten idealmente, puede observarse que en general las actividades (y los coeficientes de actividad) de ambos solutos son distintos. Ello indica que la desviación de la idealidad debe corresponder a las diversas interacciones entre las moléculas del soluto y las del solvente, y las del soluto entre si. Estas serán, consecuentemente, distintas de un soluto a otro y características de cada sustancia. Algunas de estas interacciones pueden ser, por ejemplo, la solvatación, que al quitar moléculas del solvente para adherirlas a las del soluto, aumenta la concentración efectiva; las atracciones y repulsiones intermoleculares, las interacciones eléctricas, etc.

Notar que las ecuaciones (8-16) y (8-17) no proveen una definición completa de $\gamma$, puesto que $\mu^\circ$ es también una incógnita. La definición de ambas cantidades se hace completa cuando se especifica bajo cuáles condiciones se hace unitario $\gamma$. Para este propósito es conveniente adoptar una de dos convenciones, basadas en el hecho de que el componente i de una solución real normalmente se aproxima a un comportamiento ideal cuando $x_i \to 0$ o cuando $x_i \to 1$, como se vio en los capitulos anteriores.

***Convensión I***: se aplica usualmente a soluciones en las cuales todos los componentes, en su estado puro, son líquidos en la misma temperatura y presión de la solución (ej., una mezcla agua- alcohol). para cada componente el coeficiente de actividad es tomado como aproximándose a la unidad cuando su fracción molar se acerca a la unidad, es decir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$$
$$\gamma_i \to 1 \text{ cuando } x_i \to 1 \qquad (8\text{-}18)$$

consecuentemente, $\mu_i^\circ$ es igual a la energía libre de Gibbs molar para la sustancia pura i en la misma P y T que en la solución en estudio.

***Convención II:*** Esta es usualmente aplicada a soluciones en las cuales algunos de los componentes son gases o sólidos a la T y P en cuastión. (ej, solución acuosa de oxígeno o azúcar). Para tales soluciones es conveniente distinguir entre el solvente y los solutos. El primero, denotado con el suscripto A, es el componente que está en exceso y cuya fracción molar puede ser variada hasta la unidad sin cambiar de fase. La convención es entonces como sigue:

para el solvente: $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A$ y $\gamma_A \to 1$ cuando $x_A \to 1$

Para solutos: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i$ y $\gamma_i \to 1$ cuando $x_i \to 0$ (8-19)

Es decir, para los solutos su coeficiente de actividad se toma como aproximándose a la unidad a dilución infinita. La cantidad $\mu_i^\circ$ entonces da cuenta del potencial químico de un soluto puro en un estado liquido hipotético correspondiente a extrapolar a dilución infinita a lo largo del gradiente de la ley de Henry.

El tipo de convención adoptado es enteramente una materia de conveniencia. La gran ventaja de la primea es que es simétrica para todos los componentes. Por otro lado, no es conveniente usar esta convención en el caso de los componentes cuya fracción molar no se puede variar hasta la unidad sin cambio de fase.

En la discusión de soluciones conteniendo sustancias sólidas o gaseosas, el coeficiente de actividad del solvente es casi siempre definido en la escala de fracción molar, pero el coeficiente de actividad del soluto

es frecuentemente elegido en la escala de molalidad. Esta puede ser llamada la convención III:

***Convención III***:

Para el solvente: $\mu_A = \mu_A° + RT \ln \gamma_A x_A$ y $\gamma_A \rightarrow 1$ cuando $x_A \rightarrow 1$

(8-20)

Para solutos: $\mu_i = \mu_i° + RT \ln \gamma_i m_i$ y $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $m_i \rightarrow 0$

Esto está estrechamente relacionado con la convención II y difiere de ella sólo en el uso de la escala de molalidades en vez de la de fracciones molares.

Los coeficientes de actividad de un soluto cuando se calculan relativas a las escalas de fracción molar y molalidad son a veces llamados "***racional***" y "***práctico***", respectivamente.

## POTENCIAL QUIMICO EN SOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

Supóngase ahora que se disuelve un electrolito cualquiera (potencial o verdadero). Las especies disueltas serán iones positivos y negativos. En virtud de lo dicho anteriormente, no nos interesa cómo llegaron al seno de la solución, sino sólo que están ahí, y que, debido a su diferente carga, tamaño y habilidad para solvatarse, tendrán una actividad propia de cada uno, y que será distinta para cada tipo de ión. Podemos entonces plantear para cada uno de los distintos tipos de iones, la expresión:

$$\mu_+ = \mu°_+ + RT \text{ Ln } a_+ = \mu°_+ + RT \text{ Ln } c_+\gamma_+$$
y (8-21)
$$\mu_- = \mu°_- + RT \text{ Ln } a_- = \mu°_- + RT \text{ Ln } c_-\gamma_-$$

Es importante destacar que cada tipo de ión tendrá un coeficiente de actividad (y una actividad) propios en la solución en que coexisten. Como se verá más adelante, este coeficiente de actividad puede calcularse en ciertos casos, pero es problemático que pueda medirse (salvo quizás por el uso actual de electrodos selectivos de iones). Esto es así porque no puede prepararse una solución de iones de un solo tipo (por ejemplo, $Na^+$ o $K^+$) sin que al mismo tiempo se introduzca en la solución un ión acompañante de signo opuesto (ej. $Cl^-$ o $HO^-$). Como la mayoría de las propiedades usadas para medir coeficientes de actividad se basan en mediciones sobre propiedades de la solución como un todo, sólo podemos medir la actividad del electrolito completo introducido. Supongamos que es una sal de composición $A_aB_b$ que se disocia en $\nu = a + b$ iones:

$$A_aB_b = aA^{Z-} + bB^{Z+} \qquad (8\text{-}22)$$

El potencial químico total de la sal será:

$$\mu_{sal} = a\mu_A + b\mu_B = a\mu°_A + b\mu°_B + RT \text{ Ln } (a_A)^a(a_B)^b = \mu°_{sal} + RT \text{ Ln } a_{sal} \qquad (8\text{-}23)$$

Consecuentemente, se define la actividad de la sal como $a_{sal} = (a_A)^a(a_B)^b$. Se define además como actividad iónica media $a_\pm$ a un número tal que:

$$a_{sal} = (a_\pm)^{a+b} \text{ de donde } a_\pm = (a_{sal})^{1/(a+b)} \qquad (8\text{-}24)$$

Además:

$$a_{sal} = (c_A)^a(c_B)^b(\gamma_A)^a(\gamma_B)^b \qquad (8\text{-}25)$$

con lo que

$$\gamma_{sal} = (\gamma_A)^a(\gamma_B)^b = (\gamma_\pm)^{a+b} \qquad (8\text{-}26)$$

siendo $\gamma_\pm$ el coeficiente de actividad medio. De este modo, puede emplearse, para el cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas, la actividad de la sal como $a_{sal} = (m_A)^a(m_B)^b(\gamma_\pm)^{a+b}$. Esto no debe hacer perder de vista que en general, los coeficientes de actividad de los diversos iones en una misma solución serán distintos, asunto sobre el cual se volverá más adelante. Sin embargo, para la mayoría de los casos, es suficiente el conocimiento del coeficiente de actividad medio.

En el caso de soluciones de electrólitos, las molalidades de todos los iones deben caer a cero para que el coeficiente de actividad de cada uno de ellos se haga unitario, de modo que en lugar de $\gamma_i \to 1$ cuando $m_i \to 0$, es conveniente poner $\gamma_i \to 1$ cuando $x_A \to 1$.

Para soluciones acuosas diluidas, hay poca diferencia entre los coeficientes de actividad basados en molalidades y las basadas en concentraciones molares. Para concentraciones del orden de 0,01 M, la diferencia es aproximadamente del 0,5 %, y se reduce al diluir las soluciones. Consecuentemente, para esas soluciones pueden usarse indistintamente los coeficientes de actividad calculados con uno u otro tipo de concentración, sin errores significativos.

En la **Figura 8-1** se han graficado coeficientes de actividad media de algunos electrólitos típicos en función de la raiz cuadrada de la molalidad correspondiente. Puede verse que los valores al principio disminuyen, pasan por un mínimo y luego aumentan, pudiendo sobrepasar el valor 1. De hecho, se han encontrado coeficientes de actividad tan grandes como 30.

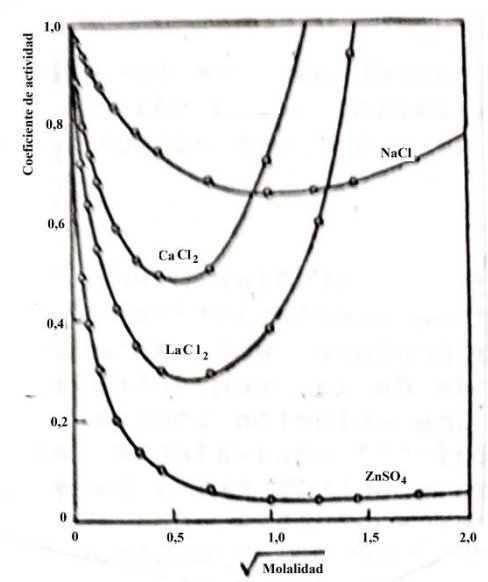



**Figura 8-1**: Coeficientes de actividad media.

En soluciones diluidas, las desviaciones del comportamiento ideal hacen que la actividad, que se puede considerar como la concentración efectiva o ideal, correspondiente a la concentración nominal *m*, sea menor que esta concentración nominal. En cambio, en soluciones muy concentradas, $a > m$.

Además, para un electrólito del mismo tipo (por ejemplo, 1:1 como NaCl, KI, HCl, etc., o 2:1, como $CaCl_2$) los valores de $\gamma_\pm$ son casi idénticos a las mismas concentraciones nominales. Finalmente, la desviación de la idealidad es tanto mayor cuanto mayor es el producto de las cargas de los dos iones que constituyen el electrólito.

## FUERZA IONICA

Con el objeto de representar la variación del coeficiente de actividad en función de la concentración, en especial en el caso en que se agregan electrólitos, G. N. Lewis y M. Randall introdujeron en 1921 una magnitud denominada ***"fuerza iónica"*** (**I**) que es una medida de la intensidad del campo eléctrico debida a los iones en una solución. Se define como:

$$I = \frac{1}{2} \Sigma\, c_i . Z_i^2 \qquad (8\text{-}27)$$

donde $c_i$ es la molalidad del ión i cuya valencia es $Z_i$, extendiéndose la suma a todos los iones presentes en la solución.

Del estudio de los datos experimentales, se ha encontrado que en soluciones diluidas, de concentración menor que 0,1 *m*, el coeficiente de actividad media de un electrólito dado es aproximadamente igual para todas las soluciones de una fuerza iónica dada.

Nótese que la fuerza iónica total es la que determina el coeficiente de actividad media de un electrólito cualquiera de la solución.

Cuando la concentración aumenta por encima del límite indicado arriba, esta generalización no es

válida y se acentúa la influencia de la naturaleza de las sales agregadas.

## FUNCIONES DE EXCESO DE SOLUCIONES NO IDEALES.

Las características termodinámicas de soluciones, especialmente mezclas no electrolíticas, son frecuentemente expresadas por medio de "***funciones de (o en) exceso***". Estas son las cantidades en que exceden la energía libre, entropía, etc. de una dada solución a los valores hipotéticos de soluciones ideales de la misma composición.

La energía libre en exceso está relacionada estrechamente a los coeficientes de actividad. La enrgía libre de Gibbs total de una solución es:

$$G \equiv \sum_i n_i \mu_i \qquad (8\text{-}28)$$

y sustituyendo por $\mu_i = \mu_i° + RT \ln \gamma_i x_i$:

$$G = \Sigma n_i \mu_i° + RT \Sigma n_i \ln x_i + RT \Sigma n_i \ln \gamma_i \qquad (8\text{-}29)$$

Si la solución fuera ideal el último término sería cero. Entonces, la energía libre en exceso es:

$$G^E = RT \Sigma n_i \ln \gamma_i \qquad (8\text{-}30)$$

Diferenciando esta expresión a P y T constantes con respecto a $n_i$ se obtiene:

$$(\partial G^E / \partial n_i)_{T,P,nj} = RT \ln \gamma_i \qquad (8\text{-}31)$$

Notar que si una teoría molecular permite hallar una expresión para $G^E$ como función de la composición, los coeficientes de actividad de las especies presentes pueden evidentemente ser determinados por diferenciación de $G^E$ con respecto a la cantidad de esa sustancia.

Es esencial que cualquier expresión teórica o empírica para $G^E$ debe ser una función homogénea de primer grado con respecto de $n_i$, es decir, si $n_i$ aumenta k veces, $G^E$ debe crecer tambien k veces. Esto es porque G es una propiedad extensiva del sistema. También, $G^E$ debe tender a cero en condiciones en las que la solución se aproxima a la idealidad.

## TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL

P. Debye[20] y E. Hückel estudiaron en 1923 las causas de la no idealidad de una solución electrolítica diluída.

Las soluciones iónicas se apartan fuertemente de la idealidad, debido al largo alcance de sus interacciones. Las interacciones entre moléculas neutras decaen con $R^{-6}$ (siendo R la distancia entre moléculas), mientras que las electrostáticas lo hace con $R^{-1}$. Esto indica que los iones interactúan a muy grandes distancias, y que el apartamiento de la idealidad se debe principalmente a la interacción culómbica. El modelo de Debye-Hückel incorpora estos hechos.

Puesto que los iones de carga opuesta se atraen entre sí, los iones no pueden estar distribuidos en forma homogénea. Debe ser más común hallar iones positivos cerca de los negativos, que cerca de otros iones positivos, y viceversa. Toda la solución es neutra, pero en la vecindad de un dado ión habrá iones de carga opuesta, llamados ***contraiones***. Es una situación dinámica, en que los iones se mueven en todas direcciones, pero en promedio hay más contraiones que ***coiones***[21] en las cercanías de uno dado en particular. Esta carga opuesta, que en promedio en el tiempo rodea en forma esféricamente simétrica a un dado ión se llama la "***atmósfera iónica***". La energia, y entonces, el potencial químico, del ión central es disminuida por esta interacción electrostática favorable con su atmósfera iónica, y el cálculo de esta interacción es la tarea que valió a Debye y a Hückel el premio Nobel de química.

Cuando se diluye una solución ideal se produce una variación definida de energía libre, que solo depende de la concentración inicial y final del soluto. En el caso de una solución iónica hay además una variación de energía libre adicional equivalente al trabajo efectuado en contra de la atracción electrostática para separar un ión de la atmósfera de iones de carga opuesta que lo rodea. Esta diferencia entre la energía libre de la solución ideal y la real es la energía libre en exceso, que está relacionada con el coeficiente de actividad del ión en la solución dada. El proceso es el siguiente: el cambio de potencial químico del soluto al diluír de $C_1$ a

---

[20] Aunque es habitual llamar a Debye "*debai*" en realidad debería ser "*debî*" porque era neerlandés.

[21] Iones que tienen el mismo signo de carga.

$C_2$ es:

$$\Delta\mu_{total} = RT\ Ln\ a_2/a_1 = RT\ Ln\ \gamma_2C_2/\gamma_1C_1 = RT\ Ln\ C_2/C_1 + RT\ Ln\ \gamma_2/\gamma_1 = \Delta\mu_{ideal} + RT\ Ln\ \gamma_2/\gamma_1 \qquad (8\text{-}32)$$

donde el segundo sumando es el valor de $\Delta\mu$ debido a las interacciones eléctricas entre los iones de la solución. Entonces:

$$\Delta\mu_{total} - \Delta\mu_{ideal} = RT\ Ln\ \gamma_2/\gamma_1 \qquad (8\text{-}33)$$

Ahora bien, las interacciones eléctricas son nulas si las cargas están separadas una distancia infinita, o sea, si una solución electrolítica está infinitamente diluída, debe comportarse idealmente. Si hacemos entonces que $C_1 \rightarrow 0$, ello implica que $\gamma_1 \rightarrow 1$, y queda:

$$G^E = \Delta\mu_{eléctrico} = RT\ Ln\ \gamma_2 \qquad (8\text{-}34)$$

siendo el proceso a presión y temperatura constantes, entonces $\Delta\mu_{elec} = w_{eléctrico}$, el trabajo de acercar las cargas de los iones desde una distancia infinita entre si, propia de la solución a dilución infinita, hasta la distancia en que están cuando la concentración es $C_2$, es decir:

$$\Delta\mu_{eléctrico} = w_{elec} = RT\ Ln\ \gamma_{ión} \qquad (8\text{-}35)$$

El punto de partida de la teoría estadística de las soluciones electrolíticas es que los iones están distribuídos en el volumen de la solución, en cada instante dado, no en forma caótica, sino siguiendo una distribución regida por la ley de Coulomb que tiende a ordenar a los iones y las fuerzas térmicas que tienden a desordenarlos. Al obtener, por los métodos de la física estadística (de la cual la teoría cinético-molecular es una rama) la ecuación de distribución espacial de los iones de distinto signo alrededor de un dado ión, se descubrió la existencia de una nube de iones de signo opuesto al del ión central, rodeando a éste. Esta distribución espacial de las cargas eléctricas de diferente signo en el espacio está ligada a la energía potencial de sus atracciones mutuas, que a su vez forma parte de la energía libre de Gibbs de la solución. Consecuentemente, calculando la energía de las interacciones entre iones en la solución, como la suma de las interacciones entre un ión dado y su atmósfera iónica, puede calcularse el potencial químico de dichos iones.

Del estudio de la distribución iónica surge una magnitud cuyas dimensiones son de longitud:

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_o k_B T}{2e^2 N_A \rho I}\right)^{1/2} = 1{,}988\times10^{-12}\left(\frac{\varepsilon_o T}{I}\right)^{1/2}\ (m) \qquad (8\text{-}36)$$

O $\quad \delta = \kappa^{-1} = 0{,}04866(T/I)^{1/2}\ (nm) \quad I = 0{,}5\Sigma c_i z_i^2$

y que se denomina ***"espesor de la atmósfera iónica" o "radio de la atmósfera iónica" o "longitud de Debye"***. En esta ecuación, $\varepsilon_o$ es la permitividad en el vacío, $\varepsilon$ la constante dieléctrica del medio, $k_B$ la constante de Boltzmann, e la carga elemental, $N_A$ el número de Avogadro y $\rho$ la densidad del solvente. El efecto de la atmósfera iónica en una solución diulída es equivalente al de una carga aislada de la misma magnitud, colocada a una distancia $1/\kappa$ del ión central y con signo opuesto al de éste.

Puede observarse que cuanto más diluida es la solución, mayor es el espesor de la atmósfera iónica, como era de esperar. Ello permite tratar al solvente como a un medio continuo, y a los iones como cargas puntuales (sin volumen).

Conociendo el potencial eléctrico generado sobre un ión por su atmósfera iónica, será posible calcular el trabajo ejecutado en la carga de todos los iones de una solución a una concentración dada, y también a dilución infinita. La diferencia entre esas cantidades, prescindiendo de un pequeño cambio de volumen en los procesos de carga, se identifica como el cambio de energía libre eléctrica de la solución, $\Delta G_{elec}$, y derivando con respecto a $n_i$, el número de moles del ión i en la solución, se tiene el potencial químico del ión i, y de allí, RT Ln $\gamma_i$. Resulta:

$$Ln\ \gamma_i = -\frac{N_A e^2 \kappa Z_i^2}{8\pi\varepsilon_o\varepsilon RT} \qquad (8\text{-}37)$$

Sustituyendo los valores constantes, se tiene:

$$Log\ \gamma_i = -\frac{1{,}824\times10^6 Z_i^2}{}\sqrt{I} \qquad (8\text{-}38)$$

$(\varepsilon T)^{3/2}$

Para un dado solvente, a una temperatura dada, ε y T son constantes y la ecuación anterior toma la forma:

$$\text{Log } \gamma_i = - AZ_i^2 \sqrt{I} \qquad (8\text{-}39)$$

Por ejemplo, para agua a 25 °C, A = 0,510 $kg^{1/2}\ mol^{-1/2}$, y a 0 °C, A = 0,488 $kg^{1/2}mol^{-1/2}$. El valor de A puede calcularse con:

$$A = 0{,}4917 + 6{,}709x10^{-4}t + 3{,}5213x10^{-6}t^2 \qquad (8\text{-}40)$$

donde t es la temperatura en °C.

Nótese que las expresiones anteriores se refieren al ***coeficiente de actividad del ión i en particular,*** y que $\gamma_i$ dependerá fuertemente de la carga de dicho ión.

## COEFICIENTE DE ACTIVIDAD IONICA MEDIA

Cuando Debye y Hückel hallaros la expresión (8-38) no había forma de determinar el coeficiente de actividad de un ion, sólo se podía determinar el del electrólito completo, y de allí el coeficiente de actividad medio. Esta situación cambió al desarrollarse los electrodos selectivos de iones.

Puesto que comúnmente lo que se determina es $\gamma_\pm$, deben transformarse las ecuaciones anteriores para obtener este coeficente de actividad media. Puesto que:

$$(\gamma_\pm)^{a+b} = (\gamma_+)^a(\gamma_-)^b \qquad (8\text{-}41)$$

tomando logaritmos:

$$\text{Log } \gamma_\pm = \frac{a\text{Log } \gamma_+ + b\text{Log } \gamma_-}{a + b} \qquad (8\text{-}42)$$

y sustituyendo $\text{Log } \gamma_i = -AZ_i^2\sqrt{I}$ , se obtiene:

$$\text{Log } \gamma_\pm = - A|Z_+Z_-|\sqrt{I} \qquad (8\text{-}43)$$

ecuación conocida como ***"Ley límite de Debye-Hückel"***. La expresión *"ley límite"* se usa debido a que las aproximaciones que se hacen en su deducción son rigurosamente aplicables solamente a dilución infinita.

**NOTA I**: Si bien la ley límite de D-H fue deducida usando concentraciones molares, la diferencia entre éstas y las molales es despreciable en su ámbito de aplicación, por lo que se prefiere usar la molalidad para trabajar congruentemente con el resto de las operaciones termodinámicas.

En cuanto al estado de referencia, éste es aquél en que $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $C_i \rightarrow 0$, para cualquier forma de expresar la concentración, debido a que, a las altas diluciones a las cuales esta ecuación es válida, no hay prácticamente diferencia entre el coeficiente de actividad para fracciones molares, molalidad o molaridad.

**NOTA II**: Debe notarse que la ley de D-H proporciona los ***coeficientes de actividad verdaderos*** y no los ***estequiométricos***. La diferencia entre éstos es la siguiente: supóngase que cuando se disuelve un mol de soluto AB, no se disocia totalmente en $A^-$ y $B^+$, sino que en parte queda como AB, disuelto, pero no disociado. Si se determina el coeficente de actividad usando una propiedad de la solución en su conjunto, por ejemplo, por la presión de vapor del solvente, se obtendrá un coeficiente correspondiente a una solución que hipotéticamente contiene un mol de cada tipo de iones, o sea dos moles de partículas, cuando en realidad tiene un número menor de partículas: α iones $A^-$, α iones $B^+$, y (1-α) moléculas AB; es decir, habrá $2\alpha + 1 - \alpha = 1 + \alpha$ partículas[22].

El coeficiente de actividad calculado para los iones con la suposición (falsa) de disociación total es el ***estequiométrico***, mientras que si se tiene en cuenta la asociación y se calculan $\gamma_A$ y $\gamma_B$, en base a su concentración real (lo que está realmente disociado), estos valores serán los ***verdaderos*** y serán distintos de los estequiométricos.

[22] Siendo α el grado de disociación α =partículas disociadas/ partículas iniciales previas a la disociación.

La comparación entre las predicciones de la teoría límite de D-H y las mediciones pueden verse en la **Figura 8-2**, donde las rectas punteadas se obtuvieron con las ecuaciones anteriores. Obsérvese que la concordancia es muy buena hasta aproximadamente $\sqrt{I} = 0{,}1$ ($m^{1/2}$), es decir, $c \approx 0{,}01$ *m* para electrolitos 1:1 y valores menores a medida que aumenta el producto de las cargas de los iones.

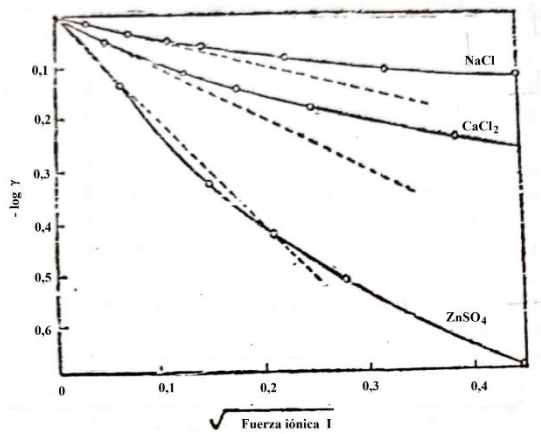



**Figura 8-2**: Verificación de la ley límite de Debye-Hückel.

## CORRECCIONES A LA LEY LIMITE DE DEBYE-HÜCKEL

A concentraciones mayores, los iones se aproximan mucho, y ya no se pueden considerar como cargas puntuales, sino como esferitas cargadas y cercanas. Como la ley límite fue deducida suponiendo cargas puntuales, una primera corrección es considerar ahora el tamaño real de los iones. Para ello se introduce un parámetro ***a***, considerándolo como ***"diámetro eficaz medio de los iones".*** Puesto que, debido a las suposiciones realizadas en la deducción, es difícil determinar exactamente el sentido físico de *a*[23], se lo prefiere considerar como un parámetro ajustable.

El efecto del tamaño iónico finito se puede incluír en la expresión del logaritmo del coeficiente de actividad, como :

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (8\text{-}44)$$

y

$$\text{Log } \gamma_\pm = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (8\text{-}45)$$

con

$$B = \left( \frac{2N_A\rho e^2}{\varepsilon\varepsilon_o k_B T} \right)^{1/2} \qquad (8\text{-}46)$$

siendo $B = 3{,}29 \times 10^9$ $kg^{1/2}mol^{-1/2}m^{-1}$ para agua a 25 °C. Aquí, *a* es la distancia media de aproximación de los iones, y B es una constante para un dado solvente y una dada temperatura. Se dan los valores de A y B en función de la temperatura, para soluciones acuosas, en la **tabla 8-I**. Como los iones están solvatados, *a* no es la distancia interiónica obtenida por mediciones de rayos X en cristales. Se suele obtener empíricamente comparando valores experimentales de $\gamma_\pm$ con la ecuación anterior. Algunos valores de *a* para diversos iones se dan en la **Tabla 8-II.**

[23] Hay una serie de factores a considerar. Por ejemplo, el radio cristalográfico de los iones sufre una expansión al pasar a la solución (como si en el cristal estuvieran comprimidos y en solución no), y además, los iones se hidratan ¿debe considerarse el radio del ion "desnudo" o el del ion más su capa de hidratación primeria?

Tabla 8-I
Valores de A y B de la ecuación de D-H a distintas temperaturas

| T(°C) | B ($Å^{-1}$) | A |
|---|---|---|
| 0 | 0.3248 | 0.4918 |
| 10 | 0.3264 | 0.4989 |
| 20 | 0.3282 | 0.5070 |
| 25 | 0.3291 | 0.5115 |
| 30 | 0.3301 | 0.5161 |
| 40 | 0.3325 | 0.5262 |
| 50 | 0.3346 | 0.5373 |
| 60 | 0.3371 | 0.5494 |
| 80 | 0.3426 | 0.5767 |
| 100 | 0.3488 | 0.6086 |

En soluciones acuosas, B es del orden de (0,32 a 0,33)x$10^{10}$ m, y *a* del orden de (3 a 4)x$10^{-10}$ $m^{-1}$ de modo que $aB \approx 1$. Para soluciones no muy concentradas, puede usarse como aproximación de la ecuación anterior, entonces, a:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \qquad (8\text{-}47)$$

ecuación conocida como ***"segunda aproximación de la teoría de D-H"***. Esta ecuación es satisfactoria para soluciones 1:1 de concentración hasta 0,1 m, aproximadamente, y tiene la ventaja sobre las anteriores (8-37) de no poseer parámetros empíricos dependientes del tipo de ión.

La orientación del dipolo de las moléculas del solvente alrededor de un ión depende del tamaño y carga del ión. Es más intensa cuanto mayor es la carga y menor el tamaño del ion, y también depende del signo. Esta orientación equivale a un cambio de la constante dieléctrica del medio en las vecindades del ión.

Tabla 8-II

Algunos tamaños iónicos en solución (J. Kielland, J. Am. Chem. Soc.,59, 1675 (1937).

| *a* (nm) | iones |
|---|---|
| 0,3 | $K^+$, $NH_4^+$, $Ag^+$, $OH^-$, $F^-$, $CNS^-$, $ClO_4^-$, $BrO_3^-$,$Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $NO_3^-$, $HCOO^-$ |
| 0,4 | $Na^+$, $IO_3^-$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $CH_3\text{-}COO^-$, $Hg_2^{2+}$, $SO_4^=$, $CrO_4^=$, $HP_4^=$, $Cr(NH_3)_6^{3-}$, $PO_4^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ |
| 0,5 | $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $CO_3^=$, $Fe(CN)_6^{4-}$ |
| 0,6 | $Li^+$, $Ca^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$ |
| 0,8 | $Mg^{2+}$ |
| 0,9 | $H_3O^+$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$ |
| 1,1 | $Th4^+$, $Ce^{4+}$, $Sn^{4+}$ |

Esto resulta en una disminución de las fuerzas interiónicas y por consiguiente en una menor desviación del comportamiento ideal: el coeficiente de actividad es, por lo tanto, mayor que lo que sería de otra manera. Se toma en cuenta el efecto de la orientación sumando a la ecuación anterior un término proporcional a I:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C'.I \qquad (8\text{-}48)$$

Luego de reordenar y despreciar algunos términos pequeños, Guggenheim obtuvo, en 1935:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -A|Z_{+}Z_{-}|\sqrt{I} + C.I \qquad (8\text{-}49)$$

con C = *a*AB + C'. Esta constante sólo puede ser calculada a partir de datos experimentales. El valor de C depende de la naturaleza del electrolito.

## ECUACION DE DAVIES

C.W. Davies (*"Ion Association"*, Butterworths, London, p.41 (1962)) postuló una ecuación para valores típicos de coeficientes de actividad, empleando un valor promedio para el parámetro C' de la ecuación (9-48), quedando:

$$\text{Log } \gamma_i = Z_i^2 \left( - \frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0{,}15.I \right) \qquad (9\text{-}50)$$

Aquí no hay reconocimiento para diferencias en tamaños iónicos. En esta ecuación se acepta que el tamaño medio efectivo es del orden de 0,3 nm, haciendo *a*B = 1. El valor 0,15 se eligió para mejor representar un comportamiento típico. La ecuación es un compromiso entre hallazgos teóricos y experimentales.

A extremadamente altas concentraciones iónicas, hay que tener en cuenta la formación de pares iónicos, triples iones y racimos iónicos, lo cual cae fuera de este curso. Para mayor información, ver J.O'M Bockris y A.K. Reddy, "*Modern Electrochemistry*", vol I , Plenum Press (1970).

## INFLUENCIA DE LA HIDRATACION SOBRE EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Stokes y Robinson (R.H.Stokes y R.A.Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1870 (1948)) propusieron que

a) el agua unida a los iones no forma ya parte del solvente en masa, y
b) que la expresión de la ley extendida de D-H da correctamente el valor del coeficiente de actividad (en la escala de fracción molar) de los iones solvatados.

Entonces puede hallarse, en base a la aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem y el coeficiente osmótico de Bjerrum, que:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_{+}Z_{-}|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \text{Ln } a_w - \text{Ln } (1 + 0{,}018(\nu\text{-}h)m) \qquad (8\text{-}51)$$

donde $a_w$ es la actividad del agua, ν el número de hidratación (número de moles de agua unidos a un mol de electrolito independientemente de cómo se distribuye entre catión y anión, h un coeficiente experimental y *m* la molalidad nominal del soluto. Algunos valores de h y *a* se muestran en la Tabla 8-III.

Tabla 8-III

**Valores de h y a para diversos iones, para la aplicación de la ecuación 8-51.**

| Sustancia | h | *a* (nm) |
|---|---|---|
| HCl | 8,0 | 0,447 |
| LiCl | 7,1 | 0,432 |
| NaCl | 3,5 | 0,397 |
| KCl | 1,9 | 0,363 |
| RbCl | 1,2 | 0,349 |
| $NH_4Cl$ | 1,6 | 0,375 |
| $MgCl_2$ | 13,7 | 0,502 |
| $CaCl_2$ | 12,0 | 0,473 |
| $SrCl_2$ | 10,7 | 0,461 |
| $BaCl_2$ | 7,7 | 0,445 |

Esta ecuación es notablemente consistente con los coeficientes de actividad medios experimentales de

electrólitos no asociados en soluciones acuosas concentradas, y los tamaños iónicos encontrados para un considerable número de electrólitos son consistentes con las dimensiones de los iones solvatados. Los valores de h y *a* encontrados por Stokes y Robinson para un número de cloruros 1:1 y 2:1 se dan en la **Tabla 8-IV.**

Tabla 8-IV

Valores de h y a para diversos iones, para la aplicaión de la ecuación 8-43.

| Sustancia | h | *a* (nm) |
|---|---|---|
| HCl | 8,0 | 0,447 |
| LiCl | 7,1 | 0,432 |
| NaCl | 3,5 | 0,397 |
| KCl | 1,9 | 0,363 |
| RbCl | 1,2 | 0,349 |
| $NH_4Cl$ | 1,6 | 0,375 |
| $MgCl_2$ | 13,7 | 0,502 |
| $CaCl_2$ | 12,0 | 0,473 |
| $SrCl_2$ | 10,7 | 0,461 |
| $BaCl_2$ | 7,7 | 0,445 |

## EL COEFICIENTE OSMOTICO

Otra función que es a menudo usada, especialmente en soluciones electrolíticas, es el ***coeficiente osmótico del solvente.*** Este es simplemente una función logarítmica del coeficiente de actividad, pero es útil cuando el coeficiente de acitividad del solvente difiere de la unidad sólo en una cantidad muy pequeña. P.ej., en el caso de soluciones electrolíticas diluidas, el coeficiente de actividad del solvente puede diferir de la unidad en menos de una parte en $10^4$, mientras que el coeficiente de actividad del soluto puede diferir de la unidad en varios porcientos. En tales casos es deseable usar una función que resulta en una mayor medición numérica de la desviación del solvente de la idealidad.

Tabla 8-V

Actividad del agua en soluciones de NaCl

| M | $a_w$ | M | $a_w$ |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,99665 | 3 | 0,8932 |
| 0,5 | 0,98355 | 3,4 | 0,8769 |
| 1 | 0,96686 | 3 | 0,8600 |
| 1,4 | 0,9532 | 4,2 | 0,8428 |
| 1,8 | 0,9389 | 4,6 | 0,8250 |
| 2,2 | 0.9242 | 5 | 0,8068 |
| 2,6 | 0.9080 | 5,4 | 0,7883 |

El ***coeficiente osmotico*** **Φ** del solvente está definido por la relación

$$\mu_{solv} = \mu_{solv}^{\circ} + \Phi RT \ln x_{solv} \qquad (8\text{-}52)$$

$\Phi \rightarrow 1$ cuando $x_{solv} \rightarrow 1$

La relación entre Φ y $\gamma_{solv}$ es obtenida por:

$$\mu_{solv}^{\circ} + RT \ln \gamma_{solv} x_{solv} = \mu_{solv}^{\circ} + \Phi RT \ln x_{solv}$$

y entonces

$$\ln \gamma_{solv} = (\Phi - 1) \ln x_{solv} \qquad (8\text{-}53)$$

El coeficiente osmótico difiere de la unidad en forma mucho mayor que lo que lo hace $\gamma_{solv}$. Su utilidad

en la región de concentración donde $\gamma_{solv}$ tiene un valor de, digamos, 0.9999 es bien notable.

## PARES IONICOS

Las deducciones anteriores se realizaron en la suposición de que el electrólito estaba totalmente disociado. Sin embargo, aún los llamados *"electrólitos fuertes"*, a altas concentraciones, pueden formar lo que se llaman ***"pares iónicos"***, que en ciertas relaciones son semejantes a las moléculas no disociadas. El concepto fue desarrollado por Brønsted en 1926.

Un par iónico se forma cuando el catión y el anión se acercan hasta una distancia menor que cierta distancia crítica *d*, definida por la fórmula:

$$d = \frac{|Z_+Z_-|e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o k_B T} \qquad (8\text{-}54)$$

A esta distancia la energía potencial electrostática de dos iones de cargas opuestas es igual a $2k_BT$, y la energía térmica es insuficiente para superar la atracción mutua. Los iones quedan enlazados formando un par, que no participa de la conductividad eléctrica de la solución, a pesar de no ser una verdadera molécula. El número de pares iónicos y su constante de disociación puede calcularse mediante la mecánica estadística. Se observa que el número de pares iónicos aumenta cuanto más pequeños son los iones y cuanto mayor es su concentración y su carga.

También pueden aparecer, aunque en menor proporción, grupos de tres o cuatro iones, cargados o no, como por ejemplo $AB_2^+$, $A_2B^-$, $A_2B_2$, etc., que explican las curvas de conductividad anómalas, así como también el comportamiento del coeficiente de actividad estequiométrico a altas concentraciones.

Otra causa de variación de los coeficientes de actividad estequiométricos es la contracción de las soluciones al introducir iones, debido al apeñuscamiento de las moléculas de solvente en la primera capa de hidratación, y a la contracción típica de los dieléctricos sometidos a un campo eléctrico, la disminución de moléculas de solvente *"libre"* debido a que las moléculas de la primera capa de hidratación forman parte de la entidad cinética del ión o partícula hidratada. Ambos efectos conducen a un aumento efectivo de la concentración molar, mientras que sólo el segundo aumenta la concentración molal efectiva, comparados ambos con la concentración estequiométrica o nominal. Estas variaciones afectan entonces al coeficiente de actividad estequiométrico.

## CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN SOLUCION

Aplicando el mismo razonamiento empleado en el tratamiento de un equilibrio en fase gaseosa, a la reacción genérica en solución:

$$aA + bB = cC + dD \qquad (8\text{-}55)$$

se cumple que:

$$\Delta\mu = \Delta\mu° + RT \ln \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b} \qquad (8\text{-}56)$$

y en el equilibrio $\Delta\mu = 0$ de modo que:

$$\Delta\mu° = - RT \ln K \qquad (8\text{-}57)$$

donde

$$K = \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)_b} = \frac{(m_C)^c(m_D)^d}{(m_A)_a(m_B)^b}.\frac{(\gamma_C)^c(\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a(\gamma_B)^b} = K_m.K_\gamma \qquad (8\text{-}58)$$

es la constante termodinámica de equilibrio.

## ESTADOS DE REFERENCIA

Debido a que las composiciones de disoluciones, especialmente de electrólitos, en cuyo estudio el concepto de actividad tiene la máxima importancia, se expresan en términos de molaridades o molalidades, se utiliza ampliamente un estado tipo distinto. En los estudios termodinámicos es preferible el uso de la molalidad,

porque es independiente de la temperatura y presión, lo que no sucede con la molaridad.

El estado de referencia en estos casos es una solución cuya razon $a/m$ sea unitaria a la presión atmosférica, es decir, que se comporta como a dilución infinita, pero en la cual $a = 1$. Esto es, postula un estado hipotético en el que una solución 1 *m* posee las propiedades que tendría a dilución infinita, extrapoladas a 1 m siguiendo las leyes de soluciones ideales.

Los coeficientes de actividad calculados con este estado de referencia pueden indicarse con $\gamma_m$. Si el estado de referencia hipotético es el de concentración 1 M, con comportamiento de solución ideal, los coeficientes de actividad pueden indicarse con $\gamma_C$.

Finalmente, los coeficientes de actividad racionales son los basados en la fracción molar, siendo el estado tipo la solución infinitamente diluída, en la que $a/x = 1$, a la presión atmosférica normal, y lo notaremos con $\gamma_x$.

Existe una relación entre estos tres coeficientes de actividad:

$$\gamma_x = \gamma_m(1 + 0{,}001\, m M_1) = \gamma_C\left(\frac{\delta + 0{,}001C(M_1 - M_2)}{\delta_o}\right) \qquad (8\text{-}59)$$

donde $m$ es la molalidad, $M_1$ y $M_2$ las masas molares del solvente y del soluto, respectivamente, C la molaridad, y $\delta$ y $\delta_o$ las densidades de la solución y del solvente puro.

## OTROS ESTADOS TIPO

La naturaleza del estado tipo elegido para el cálculo de actividades no tiene significado termodinámico y hay libertad para su elección, siempre que se lo mantenga a lo largo del razonamiento. En efecto, como lo que se calcula son siempre diferencias de energía libre de Gibbs o de potencial químico, para el pasaje del estado 1 al 2:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = \mu° + RT\ \mathrm{Ln}\ a_2 - \mu° - RT\ \mathrm{Ln}\ a_1 = RT\ \mathrm{Ln}\ a_2/a_1 \qquad (8\text{-}60)$$

Cuando la variación depende de $a_2/a_1$, cualquier constante de proporcionalidad que existiera entre $a$ y $P_v$ o concentración será la misma para ambas actividades y se cancelará.

Los potenciales químicos de una sustancia 1 en dos fases diferentes, en equilibrio, son iguales. Sin embargo, como la elección del estado tipo es arbitrario, en ciertas circunstancias puede elegirse un estado tipo distinto en cada fase, en cuyo caso las actividades no serán iguales. Puesto que, para el constituyente 1 en las fases $\alpha$ y ß en equilibrio, se cumple que:

$$\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,ß} \qquad (8\text{-}61)$$

$$\mu_{1,\alpha} = \mu°_{1,\alpha} + RT\ \mathrm{Ln}\ a_{1,\alpha} = \mu°_{1,ß} + RT\ \mathrm{Ln}\ a_{1,ß} = \mu_{1,ß}$$

de donde:

$$\mu°_{1,\alpha} - \mu°_{1,ß} = -\ RT\ \mathrm{Ln}\ (a_{1,\alpha}/a_{1,ß}) \qquad (8\text{-}62)$$

y si $\mu°_{1,\alpha} \neq \mu°_{1,ß}$, entonces:

$$a_{1,\alpha}/a_{1,ß} = \exp\left(-\frac{\mu°_{1,\alpha} - \mu°_{1,ß}}{RT}\right) \neq 1 \qquad (8\text{-}63)$$

Esto causa que la especie 1 se distribuya en distinta proporción entre ambas fases. El cociente anterior se llama ***"coeficiente de reparto"*** y explica la posibilidad de extraer selectivamente ciertos solutos de soluciones, con solventes inmiscibles con éstas.

## EQUILIBRIOS HETEROGENEOS

En muchos casos, se encuentran equilibrios químicos en los que hay involucradas sustancias sólidas, líquidas y gaseosas. En todos estos casos, se utiliza la convención de que ***"la actividad de cada sólido o líquido puro se puede tomar como la unidad a la presión atmosférica"***. En rigor, la actividad de un sólido o líquido puros es constante, y por eso se la puede incluír en el valor de la constante de equilibrio, sustituyendo en la expresión de la constante la actividad por la unidad. Si el líquido o el sólido no están en estado puro, su actividad

no será unitaria, pudiéndose tomar en primera aproximación igual a su fracción molar (por ejemplo, podría haber un sólido disuelto en otro sólido, como en una aleación o un sólido en un líquido, como una amalgama).

En rigor, la actividad para sólidos y líquidos puros será unitaria si la presión total es 1 atm. A otras presiones, la actividad será constante pero distinta de la unidad. Sin embargo, el efecto de la presión sobre un líquido o sólido es generalmente pequeña (a menos que la presión sea extremadamente alta), y consecuentemente puede seguirse considerando unitaria a la actividad. Además, frecuentemente hay una anulación parcial de términos para las sustancias reaccionantes y productos resultantes.

Por ejemplo, en la reacción:

$$Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} = FeO_{(s)} + H_{2(g)}$$

si el hierro y el óxido ferroso son sólidos puros, entonces:

$$K = a_{H2}/a_{H2O} = f_{H2}/f_{H2O} \approx P_{H2}/P_{H2O} \approx x_{H2}/x_{H2O}$$

o, en la reacción:

$$Fe_{(s)} + 3H^{+}_{(aq)} = Fe^{+3}_{(aq)} + 1{,}5H_{2(g)}$$

$$K = \frac{(a_{H2})^{1,5}(a_{Fe+3})}{(a_{H+})^3} = \frac{(f_{H2})^{1,5}(a_{Fe+3})}{(a_{H+})^3} \approx \frac{(P_{H2})^{1,5}(m_{Fe+3})(\gamma_{Fe+3})}{(m_{H+})^3(\gamma_{H+})^3}$$

Por otro lado, en las reacciones en que interviene el solvente, y si la solución es diluída, puede considerarse que la actividad del solvente es constante, y consecuentemente, adoptar la misma convención, por ejemplo:

$$NH_{3(aq)} + H_2O = NH_4^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$$

donde

$$K = \frac{a_{NH4+}.a_{OH-}}{a_{NH3}}$$

o la reacción:

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

con $K = f_{CO2} \approx P_{CO2}$

Los equilibrios tales como la vaporización tienen una constante de equilibrio igual a la fugacidad del vapor, que es aproximadamente igual a la presión de vapor, por eso la ecuación de Claussius-Clapeyron es igual a la que determina el cambio de K con la temperatura. Se trata de un caso particular de esta ley general.

## BIOENERGETICA

La bioenergética se dedica al estudio de la transformación de la energía en los sistemas vivos. Desde el momento en que se comenzaron a entender muchos fenómenos biológicos y bioquímicos a nivel molecular, se ha aprendido a aplicar la termodinámica al estudio de los sistemas vivos. En esta sección se examinarán los aspectos energéticos de las reacciones bioquímicas, utilizando como ejemplo la glicólisis. En particular, el interés se centrará en la función del 5'-trifosfato de adenosina (ATP) en estos procesos.

### ESTADO NORMAL EN BIOQUIMICA

Antes de entrar a la discusión de la termodinámica de los seres vivos, es importante primero distinguir entre los ***estados normales*** que se emplean en fisicoquímica y en bioquímica. En fisicoquímica, el estado normal se refiere a la situación en la cual todos los reactivos y productos están a la concentración molar (o molal) unitaria. En bioquímica se sigue el mismo procedimiento, salvo que la concentración de los iones de hidrógeno del estado normal se define como $10^{-7}$ M, debido a que el pH fisiológico es aproximadamente de 7. En consecuencia, según estas convenciones, el cambio de energía libre normal de Gibbs será diferente en

reacciones que involucran captación o liberación de iones de hidrógeno. Por tanto, se sustituirá $\Delta\mu°$ por $\Delta\mu°'$ en el estudio de los procesos bioquímicos. Considérese la reacción

$$A + B \rightarrow C + xH^+$$

El cambio de potencial químico ($\Delta\mu$) del proceso está dado por

$$\Delta\mu = \Delta\mu° + RT \ln \frac{([C]/1M)([H^+]/1M)^x}{([A]/1M)([B]/1M)} \qquad (6.64)(\text{ 8-64})$$

donde 1 M representa el estado normal fisicoquímico del soluto en solución (suponiendo comportamiento ideal y empleando concentraciones en lugar de actividades). Como el estado normal bioquímico de los iones de $H^+$ es de $10^{-7}$ M, el cambio de energía libre de Gibbs del mismo proceso ahora está dado por

$$\Delta\mu = \Delta\mu°' + RT \ln \frac{([C]/1M)([H^+]/10^{-7}M)^x}{([A]/1M)([B]/1M)} \qquad (8\text{-}65)$$

Adviértase que aun cuando la convención del estado normal ha cambiado, $\Delta\mu$ debe mantenerse sin cambios. A partir de las dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$\Delta\mu° = \Delta\mu°' + xRT \ln (1/10^{-7}) \qquad (8.66)$$

Si x = 1 y T = 298 K, entonces

$$\Delta\mu^o = \Delta\mu^{o'} + 40{,}0 \text{ kJ} \qquad (8.67)$$

Esto significa que en las reacciones en que se producen iones $H^+$, $\Delta\mu^o$ es mayor que $\Delta\mu°'$ en 40,0 kJ $mol^{-1}$ de iones $H^+$ liberados. En consecuencia, la reacción es más espontánea a pH = 7 que a pH = 0. Por otra parte, si el ion $H^+$ aparece como reactivo,

$$C + H^+ \rightarrow A + B$$

puede demostrarse que

$$\Delta\mu^o = \Delta\mu^{o'} - 40.0 \text{ kJ} \qquad (8.68)$$

y esta reacción será más espontánea a pH = 0 que a pH = 7. En las reacciones en las que no intervienen iones $H^+$, $\Delta\mu° = \Delta\mu°'$.

## ATP - CIRCULACION DE LA ENERGIA

El 5'-trifosfato de adenosina (**Figura 8-3**) es la fuente de energía fundamental en numerosas reacciones biológicas, cuyo margen de acción va desde la síntesis de proteínas y del transporte iónico hasta la contracción muscular y las actividades eléctricas de las células nerviosas.

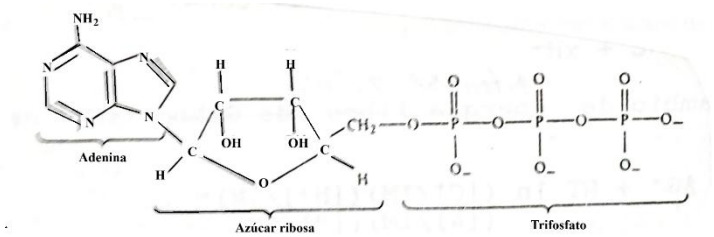



Figura 8-3:-Estructura del 5'-trifosfato de adenosina (ATP). Por hidrólisis, pierde el grupo fosfato terminal para formar 5'-difosfato de adenosina (ADP). El ADP puede seguirse hidrolizando para dar 5'-monofosfato de adenosina (AMP).

La energía que se requiere para llevar a cabo estos procesos se deriva de la reacción de hidrólisis a pH = 7:

$ATP^{-4} + H2O \rightarrow ADP^{3-} + P_i + H^+$

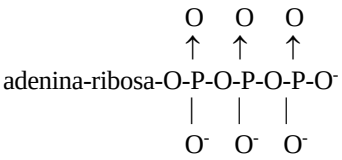
donde $P_i$ denota al fosfato inorgánico $HPO_4^{2-}$. Esta reacción va acompañada de una disminución de la energía libre normal de Gibbs de 25 a 40 kJ por mol de ATP hidrolizado. El valor exacto depende del pH, de la temperatura y de los contraiones metálicos presentes. Uno de los sistemas estudiados con bastante exactitud es el complejo Mg-ATP, el cual, a pH = 7 y T = 310 K, tiene el valor $\Delta\mu° = - 30.5$ kJ. La reacción de hidrólisis puede proseguir de la manera siguiente:

$ADP^{3-} + H_2O \rightarrow AMP^{2-} + P_i + H^+ \quad \Delta\mu^{o\prime} \approx -30J$

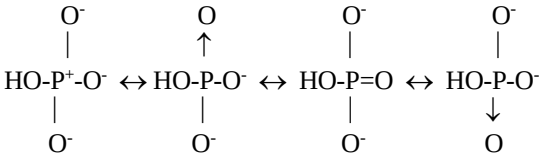
$AMP^{2-} + H_2O \rightarrow$ adenosina $+ P_i \quad \Delta\mu°' \approx -14$ kJ

Sin embargo, en casi todos los casas, sólo se pondrá interés en la hidrólisis del ATP a ADP.

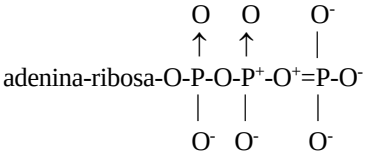
La gran disminución de la entalpía libre debida a la hidrólisis del ATP a ADP sugirió a algunos bioquimicos el empleo del concepto de ***enlace fosfato de alta energía*** para describir estos compuestos. El empleo de este concepto resultó inadecuado, ya que implica que el enlace P-O de estas moléculas es algo diferente del enlace covalente común, lo cual no es cierto. Entonces, ¿por qué dicho valor tan negativo de $\Delta\mu°'$? A fin de dar respuesta a esta pregunta, deben examinarse las estructuras del ATP y de sus productos de hidrólisis, ADP y $P_i$ ya que $\Delta\mu^{o\prime}$ depende de la diferencia de las entalpías libres normales de los productos y reactivos. Por lo menos deben tomarse en cuenta dos factores: la repulsión electrostática y la estabilizacibn por resonancia. A pH = 7, la unidad de trifosfato del ATP lleva cuatro cargas negativas:



A causa de la proximidad de las cargas, existe una repulsión electrostática considerable. Esta repulsión se reduce cuando el ATP se hidroliza a ADP y $P_i$ (el ADP sólo tiene tres cargas negativas). El otro factor que contribuye al valor tan grande de $\Delta G°'$ es el que ADP y el $P_i$ poseen más estructuras resonantes que el ATP. For ejemplo, el grupo P, tiene varias estructuras resonantes de energia semejante:



Por otra parte, la porción terminal del ATP tiene estructuras resonantes de menor importancia por grupo fosfato. La siguiente estructura resonante del ATP es improbable debido a que los átomos de oxígeno tienen tres enlaces y al hecho de que exista una carga positiva en el átomo de oxígeno adyacente al átomo de fósforo que también tiene carga positiva:



Por último, en grado menor, la liberación del impedimento estérico entre los átomos de oxígeno de los grupos fosfato adyacentes del ATP por hidrólisis también puede contribuir a la gran disminución de la entalpía libre normal.

Como se muestra en la **Tabla 8-VI**, la hidrólisis del ATP no es de ninguna manera la más exoenérgica. Sin embargo, la importancia de su posicibn relativa entre los otros fosfatos se mencionará en forma breve.

Tabla 8-VI

Entalpías libres normales de hidrólisis de algunos compuestos fosfato a pH = 7

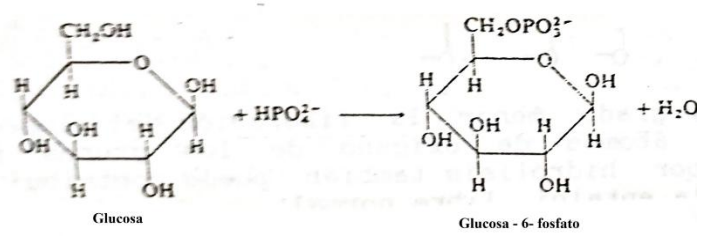
| Compuesto | Δμ° (kJ/mol) |
|---|---|
| Fosfoenolpiruvato | -61,9 |
| Fosfato de acetilo | -43,1 |
| Fosfato de creatina | -43,1 |
| Pirofosfato | -33,5 |
| ATP | -30,5 |
| Glucosa -1-fosfato | -20,9 |
| Glucosa-6-fosfato | -13,8 |
| Glicerol 1-fosfato | -9,2 |

## GLICOLISIS

Todos los organismos vivos necesitan energía para su crecimiento y funcionamiento. Las plantas obtienen su energía del Sol a través del proceso de fotosíntesis. Reciben el nombre de ***autótrofas*** porque contienen células que se autoalimentan. Los seres humanos, como ***heterótrofos***, sobreviven alimentándose de los demás. Los alimentos humanos se componen en su mayor parte de carbohidratos, proteínas y grasas. Los humanos obtenemos la energía almacenada en estas moléculas a través de oxidación gradual. Por ejemplo, los carbohidratos sirven para dos fines: proporcionan las bases de sustentación de la biosíntesis y producen energía por oxidación. Ahora se pondrá atención a la producción de energía.

En la **Figura 8-4** se muestra la trayectoria metabólica de la glucosa a ácido pirúvico. En la ruptura de una molécula de seis átomos de carbono, la de glucosa, a dos moléculas de tres átomos de carbono, el ácido pirúvico, se hallan involucradas nueve etapas en total. Cada una de las etapas es catalizada por enzimas. Se advierte que el ATP se consume en algunas etapas y en otras se sintetiza. Sin embargo, existe una ganancia neta de 2 moles de ATP por mol de glucosa que se metaboliza a ácido pirúvico.

En la primera etapa de la trayectoria glicolítica, la glucosa se convierte en glucosa 6-fosfato:




Como éste es un proceso endoérgico[24], la reacción no será espontánea si los reactivos y productos se hallan en sus estados normales. Sin embargo, esta reacción puede inducirse por acoplamiento con otra reacción, la cual es exoérgica, es decir, la hidrólisis del ATP. Por tanto, puede escribirse una reacción ***acoplada*** de la manera siguiente:

$$\text{glucosa} + \text{ATP} \rightarrow \text{glucosa 6-fosfato} + \text{ADP} \qquad \Delta\mu^{o} = -17.2 \text{ kJ}$$

Esta reacción ahora tendrá lugar en forma espontánea debido a que el valor de Δμ°' es una cantidád negativa grande.

La reacción precedente sirve para ilustrar la importancia de las reacciones de acoplamiento en los sistemas biológicos. En esencia, se tiene una reacción energéticamente desfavorable pero que es necesaria para el metabolismo. Puede hacerse que tenga lugar asociándola con otra reacción, en la cual se libera una gran cantidad de entalpía libre. Debe advertirse que estas dos reacciones no se efectúan en forma separada; la presencia de la enzima glucocinasa (o hexocinasa) es la que hace posible el acoplamiento.

Otra reacción de acoplamiento tiene lugar a partir de fructosa 6-fosfato a fructosa 1,6-difosfato. De nuevo, se hidroliza 1 mol de ATP por cada mol de fructosa 6-fosfato que se fosforila.

El consumo de ATP en estas reacciones queda más que compensado por las etapas subsiguientes, las cuales dan como resultado una sintesis total de 4 moles de ATP; en consecuencia, hay una ganancia neta de 2 moles de ATP. A pH = 7,5 y 298 K, la síntesis de ATP a partir de ADP y $P_i$ viene acompañada por un incremento

[24] Se llama reacción endoérgica a cualquier reacción química que absorbe energía, en contraposición a las reacciones exoérgicas que la desprenden. Habitualmente la energía en una reacción se manifiesta en forma de calor, es decir, en la absorción o desprendimiento de calor.

de la entalpía libre: $\Delta\mu^{o'} = 31.4$ kJ $mol^{-1}$. Por lo tanto, esta reacción debe inducirse ligándola a una reacción exoérgica. Esto ocurre en la oxidación del gliceraldehído 3-fosfato a 1,3-difosfoglicerato, donde $NAD^+$ y NADH son las formas oxidada y reducida del dinucleótido de nicotinamida adenina **(Figura 8-5)**. El $NAD^+$ es otra molécula biológica importante, que funciona como portador electrónico (de gliceraldehído a piruvato). La reacción precedente es ligeramente endoérgica y, por tanto, no puede emplearse para inducir cualquier otro proceso energéticamente desfavorable. Sin embargo, lo que es importante es el hecho de que la hidrólisis del producto, el 1,3-difosfoglicerato, es muy exoérgica de modo que en presencia de la enzima fosfogliceratocinasa, se tiene que:

1,3-difosfoglicerato + ADP → 3-fosfoglicerato + ATP

$\Delta\mu^{o'} = -18.8$ kJ

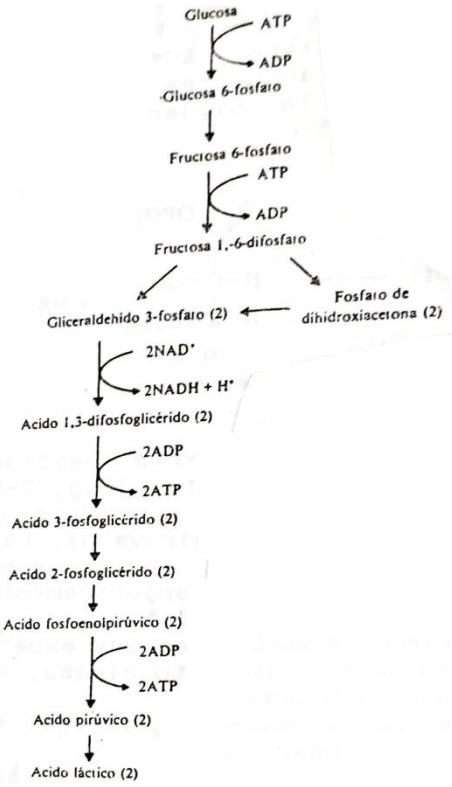
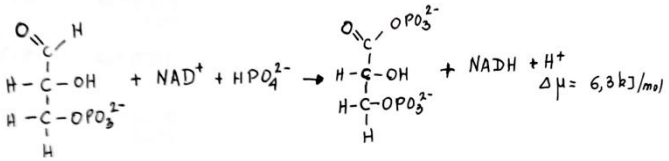



Figura 8-4: Trayectoria glicolítica. En ausencia de oxígeno, el producto final en el cuerpo humano es el ácido láctico.




Oxidación del gliceraldehído -3-fosfato a 1,3 difosfoglicerato

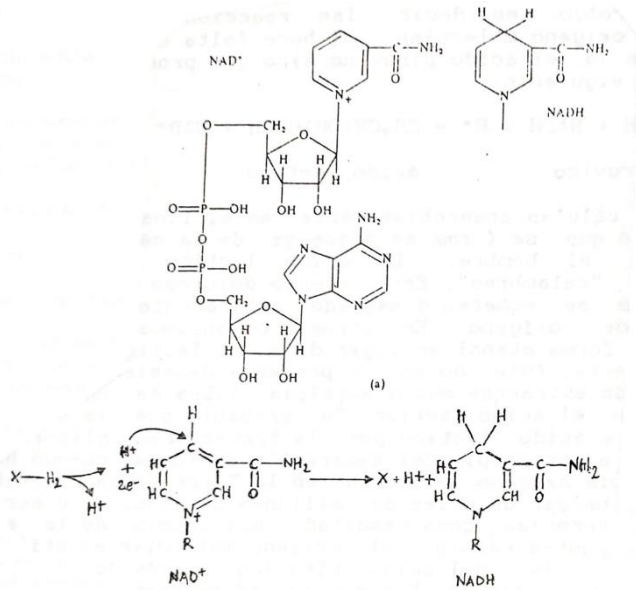



Figura 8-5 (a) Estructuras del $NAD^+$ y del NADH y (b) reducción del $NAD^+$ a NADH. R designa al resto de la molécula de $NAD^+$ y $XH_2$ designa a la molécula de sustrato que se está oxidando conforme se reduce el $NAD^+$. El sustrato, $XH_2$ pierde dos átomos de hidrógeno más dos electrones. Uno de los iones de hidrógeno va a la solución. EI otro ion de hidrógeno, acompañado por dos electrones, se combina con el $NAD^+$ para formar NADH. Adviértase que la reacción puede representarse como $NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NADH + H^+$ o simplemente como $NAD^+ + H_2 \rightarrow NADH + H^+$.

La gran disminución de la entalpía libre normal en este proceso asegura la dirección de la reacción de izquierda a derecha. Estequiométricamente, por cada mol de glucosa que se descompone, se producen 2 moles de 1,3-difosfoglicerato y, por lo tanto, se forman dos moles de ATP. La conversión del fosfoenopiruvato a piruvato también se Ileva a cabo vía un proceso de acoplamiento, en el cual se forman dos moles adicionales de ATP.

Hasta el momento se han considerado los aspectos energéticos de cada etapa individual. A continuación, sería deseable conocer cómo puede aplicarse la constante de equilibrio a un proceso como la glicólisis. En una secuencia de reacciones, la magnitud importante no es la constante de equilibrio de una reacción aislada; en su lugar, debe considerarse la constante de equilibrio del proceso global. Considérense las reacciones siguientes:

$$A + B = C + D \qquad K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$C + D = E + F \qquad K_2 = \frac{[F][E]}{[C][D]}$$

$$E + F = G + H \qquad K_3 = \frac{[G][H]}{[E][F]}$$

La constante de equilibrio del proceso global

$$A + B = G + H$$

está dada por

$$K_4 = \frac{[G][H]}{[A][B]} = K_1K_2K_3 \qquad (8.69)$$

El punto importante es que, aunque una de las etapas intermedias tuviera una constante de equilibrio pequeña, aún se formaría una cantidad apreciable de los productos si las demás etapas son favorables de izquierda a derecha. Por ejemplo, si $K_1 = 10^{50}$, $K_2 = 10^{-4}$ y $K_3 = 10^2$, aún se tendría que $K_4 = 10^3$. Además, como

$$RT \ln K_4 = RT \ln K_1 + RT \ln K_2 + RT \ln K_3 \qquad (8.70)$$

se desprende que

$$\Delta\mu_4^{\circ\prime} = \Delta\mu_1^{\circ\prime} + \Delta\mu_2^{\circ\prime} + \Delta\mu_3^{\circ\prime} \qquad (8.71)$$

La trayectoria glicolítica hasta ahora estudiada es un proceso *anaerobio;* es decir, las reacciones tienen lugar en ausencia de oxígeno molecular. Si hace falta oxígeno, la reacción no se detiene en el ácido pirúvico, sino que prosigue una etapa más de la manera siguiente:

$$CH_3COCOOH + NADH + H^+ \rightarrow CH_3CH(OH)COOH + NAD^+$$

ácido pirúvico ácido láctico

En las células anaerobias, éste es el final del trayecto. El ácido láctico que se forma se descarga de la célula. Esta es la reacción en el hombre. EI ácido láctico provoca espasmos musculares o "calambres". Este efecto doloroso se siente cuando los músculos se someten demasiado súbitamente a un suministro inadecuado de oxígeno. En otros organismos, tales como la levadura, se forma etanol en lugar de ácido láctico.

Obviamente, éste no es un proceso demasiado eficiente, ya que aún puede extraerse mucha entalpía libre de una molécula tan compleja como el ácido láctico. Es probable que la conversión de la glucosa a ácido láctico por la trayectoria glicolítica haya surgido muy al principio del desarrollo evolutivo cuando había muy poco o no había oxígeno molecular en la Tierra. Más recientemente, tal vez hace un par de miles de millones de años, se desarrollaron las células aerobias como resultado del cambio de la atmósfera terrestre. En estas células, el oxígeno molecular se utiliza en la degradación ulterior del ácido pirúvico a bióxido de carbono y agua mediante el ciclo de Krebs y la cadena respiratoria terminal. Por el momento es suficiente mencionar que se sintetizan 36 moles adicionales de ATP a fin de que la degradación completa de 1 mol de glucosa produzca un total de 38 moles de ATP:

$$C_6H_{12}O_6 + 38H^+ + 38ADP^{3-} + 38P_i + 6O_2 \rightarrow 38ATP^{4-} + 6CO_2 + 44H_2O$$

Recuérdese que cada $P_i$ tiene dos cargas negativas.

## EFICIENCIA DE LOS PROCESOS BIOLOGICOS

Resulta interesante estimar la eficiencia de un proceso biológico tal como el que se discutió aquí. La combustión completa de la glucosa en aire produce

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \qquad \Delta\mu^o = -2879 \text{ kJ}$$

Por otra parte, la síntesis del ATP a partir de ADP y $P_i$ es

$$ADP^{3-} + H^+ + P_i \rightarrow ATP^{4-} + H_2O \qquad \Delta\mu^{\circ\prime} = 31{,}4 \text{ kJ}$$

La eficiencia ($\eta$) de la degradación de la glucosa a bióxido de carbono y agua vía la glicólisis está dada por

$$\eta = \frac{\text{energía almacenada en las moléculas de ATP}}{\text{energía total liberada}} = \frac{38 \times 31{,}4 \text{ kJ}}{2879 \text{ kJ}} \times 100 = 42\ \% \qquad (8.72)$$

Este es el valor límite menor. Cuando se toman en cuenta las concentraciones fisiológicas de los diversos componentes, se cree que la eficiencia es superior al 60 %.

Es evidente que esta eficiencia impresionantemente alta es el resultado del trabajo de varios miles de millones de años. En un proceso reversible puede realizarse más trabajo que en uno irreversible. La combustibn de la glucosa en aire es una reacción muy irreversible; en consecuencia, la energía almacenada en la molécula madre se encuentra en la forma de menor utilidad, esto es, como calor. Al efectuarse la reacción en varias etapas con ayuda de enzimas, es posible almacenar gran parte de la energía vía la síntesis de ATP.

Es importante recordar que aunque en general son preferibles las eficiencias altas, también debe considerarse la rapidez de un proceso. Como se mencionó antes, sólo se obtiene la eficiencia máxima en un proceso verdaderamente reversible, pero tomaría una cantidad infinita de tiempo para que fuera completo. Por tanto, si la glicólisis se prolongara en más de 10 etapas, sin duda, la eficiencia aumentaría debido a que el

proceso se volvería más reversible. Sin embargo, la rapidez disminuiría, tal vez en forma peligrosa para la sobrevivencia. Al parecer, se llegará finalmente a un compromiso entre la eficiencia y la rapidez a través de la evolución. Sin lugar a dudas, una razón por la cual el ATP es único en tantas reacciones biológicas es su valor intermedio de $\Delta\mu^{\circ\prime}$ de hidrólisis (véase la **Tabla 8-VI**). Un valor mayor de $\Delta\mu^{\circ\prime}$ también significaría que se necesitaría más energía para su síntesis, lo cual sería indeseable. Por otra parte, un valor menor de $\Delta\mu^{\circ\prime}$ de hidrólisis haría que el ATP fuera un compuesto menos útil en las reacciones de acoplamiento.

## ALGUNAS LIMITACIONES DE LA TERMODINAMICA

Hasta aquí se ha presentado una descripción cualitativa bastante general de cómo algunos de los conceptos termodinámicos pueden aplicarse para ayudar a comprender la naturaleza de las reacciones bioquímicas. En esta sección se planteará una pregunta más fundamental. ¿En qué condiciones la termodinámica es aplicable a la biología? La respuesta a esta pregunta no es trivial y actualmente se sigue discutiendo este tema.

Para comenzar, es necesario hacer notar que las reacciones bioquímicas suelen estudiarse en términos de entalpías libres normales ($\Delta\mu^{\circ\prime}$). Estrictamente, la dirección de una reacción tal como

$$A + B \rightarrow C + D$$

está dada por $\Delta G$, donde

$$\Delta\mu = \Delta\mu^{\circ\prime} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Sólo en el caso en que los reactivos y productos se hallen en sus estados normales puede emplearse $\Delta\mu^{\circ\prime}$. Por tanto, el hecho de que la hidrólisis del ATP a 298 K y pH = 7 de como resultado una disminución de la energía libre normal igual a - 30.5 kJ $mol^{-1}$ no significa necesariamente que éste también sea el valor de $\Delta G$. En las células vivas pueden variar de sistema a sistema la temperatura fisiológica, el pH, la concentración de los reactivos y productos, así como los iones metálicos y estos factores deben afectar el valor de $\Delta\mu$. Resulta difícil y en algunos casos imposible medir con exactitud la concentración de las especies diversas en solución. Sin embargo, pueden hacerse estimaciones razonables de las concentraciones en muchos casos y, por tanto, del signo de $\Delta\mu$.

Otro punto que también provoca problemas es que la termodinámica común sólo se dedica al estudio de sistemas cerrados en equilibrio. Los sistemas vivos son sistemas abiertos y se mantienen en un estado estacionario más que en equilibrio. Un estado estacionario tiene cierto parecido superficial al equilibrio en cuanto a que la concentración de las especies se conserva invariable en el tiempo. Sin embargo, para lograr esta situación, es necesario suministrar y eliminar en forma constante materiales del sistema.

En realidad cualquier célula que se halle en equilibrio es una célula muerta. En el tratamiento de los sistemas abiertos se requiere una ***termodinámica irreversible,*** la cual queda fuera del alcance de este curso. Un breve esquema fue dado al tratar el segundo principio de la termodinámica.

Por último, al igual que otras reacciones cualesquiera, las reacciones que se efectúan en una célula pueden clasificarse en dos categorías: las que se regulan termodinámicamente y las que se regulan cinéticamente. Como ejemplo de las primeras, se considerará la síntesis de un dipéptido a partir de dos aminoácidos:

$$\text{alanina} + \text{glicina} \rightarrow \text{alanilglicina} \qquad \Delta\mu^{\circ\prime} = 17{,}2 \text{ kJ}$$

La constante de equilibrio correspondiente de esta reacción es aproximadamente de $1x10^{-3}$ a 298 K. Evidentemente, dicho proceso no tendrá lugar en grado apreciable por sí solo. Sin embargo, si este proceso pudiera acoplarse a la hidrólisis del ATP mediante la acción de una enzima, la reacción procedería de izquierda a derecha **(Figura 8-6)**. Se dice que dicha reacción se regula termodinámicamente debido a que por sí misma la reacción no es espontánea y la energía (o entalpía libre) de la reacción debe suministrarse de una fuente externa.

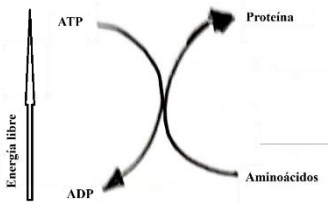


**Figura 8-6**.-Representación esquemática de los cambios de entalpía libre que ocurren en la síntesis de proteínas.

Una reacción que se regula en forma cinética es aquella en la cual el valor global de ΔG es negativo (y, en consecuencia, favorable termodinámicamente). No obstante, la velocidad es insignificantemente pequeña en ausencia de catálisis enzimática adecuada. La fosforilación de la glucosa a glucosa 6-fosfato (acoplada a la hidrólisis del ATP) es sin duda un proceso exoérgico, pero la reacción tiene lugar a un ritmo muy lento en ausencia de la enzima hexocinasa.

## SOLVATACION

Al disolverse sustancias con redes cristalinas iónicas en líquidos de alta constante dieléctrica, en los iones de la capa superficial de la red y las moléculas dipolares del solvente se atraen mutuamente con una fuerza F que se puede expresar con la ecuación:

$$F = - \frac{\mu Z_i e}{4\pi\varepsilon_o r^3} \qquad (8\text{-}73)$$

donde μ es el momento dipolar de la molécula, $Z_i$ la valencia del ión y r la distancia entre el ión y el extremo del dipolo más cercano a él. Esta ecuación es válida para distancias r grandes comparadas con el tamaño del dipolo.

En el proceso de disolución, como resultado de la atracción se produce el acercamiento de los iones a las moléculas vecinas del solvente, disminuyendo su energía potencial y se libera calor. La disolución va acompañada de reducción de volumen, que puede considerarse como una concentración del solvente alrededor de los iones y la formación cerca de cada ión de una capa de moléculas de solvente unidas estrechamente al ión, proceso que se llama ***"solvatación"***. Como consecuencia, el volumen molar parcial de algunos iones es negativo.

La ***"solvatación primaria"*** consiste en la acción del ión sobre las moléculas más cercanas al solvente, las cuales pierden su movimiento independiente de traslación y se mueven junto con el ión como una entidad cinética. Las moléculas de la capa de solvatación conservan su movimiento vibratorio, predominantemente en dirección radial, así como su movimiento circular en la capa y el movimiento de rotación limitado. El conjunto de esas moléculas forma la ***"capa de hidratación"***. La ***"solvatación secundaria"*** es la acción del ión sobre las moléculas del solvente más lejanas. Esta acción influye en la estructura del solvente en su conjunto y sobre las propiedades macroscópicas de la solución.

En soluciones diluidas la acción de un ión con el solvente es poco afectada por los otros iones de la solución, debido a que éstos están bastante alejados. Sin embargo, al aumentar la concentración, los iones se van aproximando y cada ión es perturbado, en su acción sobre el solvente, por los otros iones cercanos, cuyos efectos sobre el solvente se superponen y se neutralizan parcialmente.

## EFECTOS SALINO POSITIVO Y NEGATIVO

La solubilidad de diversas sustancias es afectada por la presencia de sales, al modificarse los coeficientes de actividad. Entre las sustancias que son afectadas están las proteínas.

Las sustancias poco solubles presentan el equilibrio de solubilidad:

$$AB_{(s)} = A^-_{(aq)} + B^+_{(aq)}$$

y la constante de equilibrio del proceso es el ***producto de solubilidad:***

$$K_{S,\,ter} = a_A.a_B = [A]\gamma_A[B]\gamma_B = \gamma_A.\gamma_B.K_S \qquad (8\text{-}74)$$

donde $K_{S,ter}$ y $K_S$ son el producto de solubilidad termodinámico y el aparente, siendo este último fácil de determinar midiendo la cantidad de AB disuelto. El producto de solubilidad termodinámico es la verdadera constante de equilibrio, y permanecerá invariante con el agregado de sales inertes, pero el producto de solubilidad aparente variará por el efecto de los iones agregados, en la forma:

$$\gamma_\pm^2 = K_{S,ter}/K_S \qquad (8\text{-}75)$$

y tomando logaritmos:

$$-\log \gamma_{\pm} = \log (K_S/K_{S,ter})^{1/2} = A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad (8\text{-}76)$$

El producto de solubilidad guarda con la solubilidad S la relación:

$$(K_S)^{1/2} = S \qquad (8\text{-}77)$$

de modo que la solubilidad aparente S y la termodinámica $S_{ter}$ están relacionadas con:

$$\text{Log } (S/S_{ter}) = A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad (8\text{-}78)$$

y $S_{ter}$ se puede determinar graficando S en función de $\sqrt{I}$ y extrapolando a fuerza iónica nula. Obsérvese que la solubilidad ***crece*** cuando se agregan iones no comunes. Este efecto se llama ***efecto salino positivo***.

A medida que crece la fuerza iónica de la solución, la ecuación anterior ya no se cumple, puesto que fue deducida con la ley límita de Debye-Hückel, y es reemplazada por la ecuación:

$$\log S/S_{ter} = -K'I \qquad (8\text{-}79)$$

donde K' es una constante positiva cuyo valor depende de la naturaleza del soluto y del electrólito presente. Cuanto mayor es la molécula de soluto, mayor es K'. Esta ecuación indica que, a concentraciones altas, la solubilidad de la sustancia ***disminuye*** cuando se sigue agregando electrólito. Este fenómeno se denomina ***efecto salino negativo***. La combinación de las dos ecuaciones anteriores da una ecuación más general, aplicable a un amplio campo de fuerzas iónicas:

$$\log S/S_{ter} = A|z_+z_-|\sqrt{I} - K'I \qquad (8\text{-}80)$$

En la **Figura** 8-7 puede verse cómo es afectada la solubilidad de hemoglobina equina por el agregado de varias sales inorgánicas, observándose una región inicial de efecto salino positivo a bajas fuerzas iónicas y otra de efecto salino negativo a altas fuerzas iónicas. Puede verse también que diversos electólitos tienen efectos diferentes.

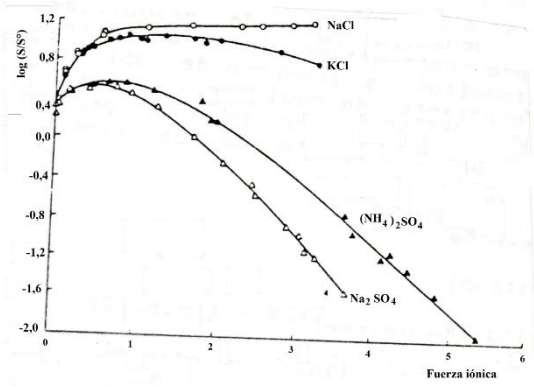



**Figura 8-7**: Representación del logaritmo de $S/S_{ter}$ en función de la fuerza iónica, para hemoglobina de caballo en presencia de diversas sales inorgánicas. Observar que cuando I = 0, todas las curvas convergen hacia un mismo punto sobre el eje de ordenadas, correspondiente a $S = S_{ter}$.

El efecto salino negativo tiene uso en la precipitación de proteínas de las soluciones, y puede emplearse para purificarlas. En la **Figura 8-8** se muestra el intervalo de fenómeno salino negativo de algunas proteínas usando sulfato de amonio. Mediante una cuidadosa selección de la fuerza iónica apropiada, es posible lograr la precipitación cuantitativa de una proteína dejando a las demás en solución. Se requieren fuerzas iónicas muy altas, pero la precipitación selectiva tiene lugar en intervalos estrechos de fuerza iónica, permitiendo la separación de las proteínas.

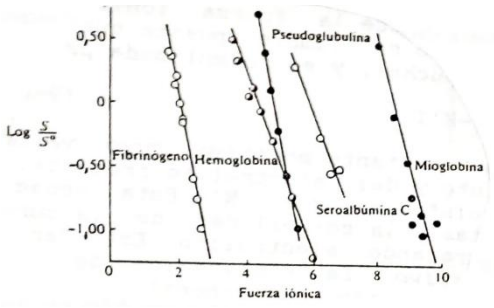



**Figura 8-8**: Efecto salino positivo de algunas proteínas usando sulfato de amonio.

## ENERGIA LIBRE DE SOLUCIONES-PROPIEDADES COLIGATIVAS

En las soluciones, la energía libre de Gibbs depende no sólo de la presión y la temperatura, sino también de la composición.

Supóngase que se tiene una solución diluida de un soluto no volátil, y se limita el estudio al potencial químico del solvente, al que se designa A, mientras que el soluto es B.

Las propiedades coligativas son aquellas propiedades que dependen del número de partículas en solución, y se miden comparando el comportamiento de la solución frente al solvente puro, lo que esta relacionado con la diferencia de potencial químico del solvente en la solución con el que tiene en estado puro, la que se puede medir por la diferencia de potencial químico entre el vapor en equilibrio con la solución y el que está en equilibrio con el solvente puro. Por ello:

$$\mu_A(\text{solución}) - \mu_A^\circ = RT \ln \frac{f_A(\text{soluc.})}{f^\circ_A} \approx RT \ln \frac{P_A(\text{sol.})}{P^\circ_A} \qquad (8\text{-}81)$$

donde ° significa solvente puro. Por la ley de Raoult:

$$P_A = x_A.P^\circ_A \rightarrow \mu_A - \mu^\circ_A = RT \ln x_A \qquad (8\text{-}82)$$

Conviene expresar la variación de potencial químico con respecto al soluto agregado, por lo que, reemplazando:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad (8\text{-}83)$$

de donde:

$$\mu_A - \mu^\circ_A = RT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad (8\text{-}84)$$

Para averiguar cómo varía $\mu_A$ cuando se modifica infinitesimalmente la concentración de B, se deriva la expresión anterior con respecto a $n_B$, a T y P constantes:

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} = RT \frac{\partial \ln}{\partial n_B} [n_A /(n_A + n_B)] = RT \frac{\partial}{\partial n_B}(\ln n_A - \ln(n_A + n_B)) = -\frac{RT}{(n_A + n_B)} \qquad (8\text{-}85)$$

de donde:

$$d\mu_A = -\frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \qquad (8\text{-}86)$$

Esta es la variación de $\mu_A$ al variar $n_B$. Consecuentemente, sumando el efecto de la presión y la temperatura ($dG = vdP - SdT$):

$$d\mu_A = \bar{v}_A dP - \bar{S}_A dT - \frac{RT}{(n_A + n_B)} .dn_B \qquad (8\text{-}87)$$

Esta relación se puede utilizar para relacionar las variaciones de presión y temperatura que pueden producirse para que se mantenga el equilibrio cuando se añade soluto, en lo que respecta a la presión de vapor, puntos de ebullición y de congelación y presión osmótica.

## PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS SOLUCIONES

Existe una cierta cantidad de propiedades de soluciones diluídas cuyo punto de partida es la validez de la ley de Raoult, propiedades que dependen del número de partículas disueltas en solución, y que, entre otras cosas, sirven para determinar la masa molar del soluto, así como para explicar una serie de fenómenos presentes en solución, y especialmente en los seres vivos. Estas propiedades se llaman ***"propiedades coligativas"***. Su origen es el descenso del potencial químico del solvente en presencia del soluto.

## EFECTO DE UN SOLUTO NO VOLATIL SOBRE LA PRESION DE VAPOR DE LA SOLUCION

Considérese un soluto no volátil B en un solvente A. La presión de vapor P de la solución será igual a la presión de vapor del solvente A. Si la del solvente puro es $P°_A$, por la ley de Raoult:

$$P = x_A.P°_A \rightarrow Ln\ P = Ln\ x_A + Ln\ P°_A \qquad (8\text{-}88)$$

Para una variación infinitesimal de $x_A$ se produce una variación de $x_B$, que puede formularse como:

$$x_A = 1 - x_B \rightarrow dx_A = - dx_B \qquad (8\text{-}89)$$

de modo que, diferenciando la (8-69):

$$d(Ln\ P) = \frac{dx_A}{x_A} = - \frac{dx_B}{x_A} \approx - dx_B \qquad (8\text{-}90)$$

ya que $x_A \approx 1$, por tratarse de una solución diluída. Esta ecuación indica que a medida que la fracción molar del soluto aumenta, disminuye la presión de vapor del solvente sobre la solución.

## ELEVACION DEL PUNTO DE EBULLICION DE LA SOLUCION

La curva de presión de vapor del solvente puro y la de la solución, que tiene una cantidad infinitesimal de soluto $dx_B$ se representan en la **Figura 8-9**, cerca del punto de ebullición del solvente.

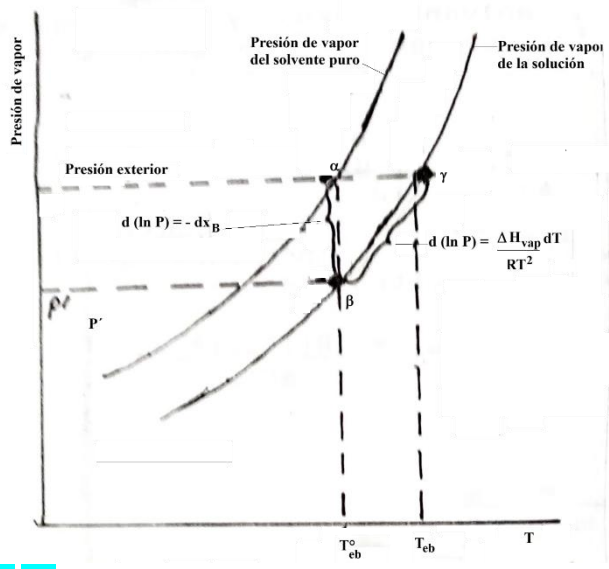



Figura 8-9: curvas de presión de vapor del solvente y de una solución.

Por lo visto en el punto anterior:

$$d\ (Ln\ P) = -dx_B \qquad (8\text{-}91)$$

es el descenso de la presión de vapor a la temperatura de ebullición del solvente puro. La solución no hervirá porque P' es menor que la presión exterior. Para elevar la presión de vapor desde P' hasta la presión exterior, debe usarse la ecuación de Clausius-Clapeyron sobre la curva de la solución:

$$\frac{d(\text{Ln } P)}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \rightarrow d(\text{Ln } P) = \frac{\Delta H_{vap}}{R(T_{eb})^2} dT_{eb} \qquad (8\text{-}92)$$

donde se usa la temperatura de ebullición del solvente puro. Evidentemente, la suma de ambos diferenciales del logaritmo de la presión debe dar cero, ya que constituyen el paso del sistema de $\alpha$ a ß, y de allí a $\delta$, llegando al valor de la presión externa nuevamente. Entonces:

$$-dx_B + \frac{\Delta H_{vap}}{R(T_{eb})^2} dT_{eb} = 0 \qquad (8\text{-}93)$$

de donde:

$$dT_{eb} = \frac{R(T_{eb})^2}{\Delta H_{vap}} dx_B \qquad (8\text{-}94)$$

Para soluciones diluidas, el $\Delta H_{vap}$ de la solución es muy cercano al del solvente puro, y la temperatura de ebullición también, por lo que se pueden considerar como constantes al integrar:

$$\int_{T^\circ_{eb}}^{T_{eb}} dT_{eb} = \frac{R(T^\circ_{eb})^2}{\Delta H_{vap}} \int_0^{x_B} dx_B \qquad (8\text{-}95)$$

donde $T^\circ_{eb}$ y $T_{eb}$ son las temperaturas de ebullición del solvente puro y de la solución, obteniéndose:

$$\Delta T_{eb} = (T_{eb} - T^\circ_{eb}) = \frac{R(T^\circ_{eb})^2}{\Delta H_{vap}} x_B \qquad (8\text{-}96)$$

pero

$$x_B = \frac{m}{n_A + m} \approx \frac{m}{n_A} \qquad (8\text{-}97)$$

donde *m* es la molalidad del soluto y $n_A$ el número de moles del solvente que entran en un kg del mismo. El último término de la serie de igualdades es debido a que siendo una solución diluida, $n_A >> m$.

En consecuencia, de lo anterior:

$$\Delta T_{eb} = \left( \frac{R(T^\circ_{eb})^2}{n_A \Delta H_{vap}} \right) m \qquad (8\text{-}98)$$

El contenido del paréntesis está compuesto de constantes que dependen del solvente exclusivamente, por lo que será una constante característica del solvente, llamada ***"constante ebulloscópica"***, $\mathbf{K_{eb}}$:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb}.m \qquad (8\text{-}99)$$

Es decir, al disolver un soluto no volátil, el punto de ebullición de la solución aumenta con respecto al del solvente, en una cantidad proporcional a la concentración del soluto. Algunas contantes ebulloscópicas de diversos solvente se dan en la **Tabla 8-VI** .

## DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACION DE SOLUCIONES

El agregado de una pequeña cantidad de soluto no volátil cambió las curvas de presión de vapor del sólido y del líquido como lo muestra la **Figura 8-VII**, de modo que el punto de fusión de la solución ($T_{fus}$) es menor que el punto de fusión del solvente puro ($T^\circ_{fus}$).

Tabla 8-VI

Constantes ebulloscópicas de algunos solventes

| Solvente | $K_{eb}$ (°C.kg/mol) | $T°_{eb}$ (°C |
|---|---|---|
| agua | 0,51 | 100 |
| etanol | 1,22 | 78,5 |
| benceno | 2,53 | 80,1 |
| éter etílico | 2,02 | 34,5 |
| cloroformo | 3,63 | 61,7 |

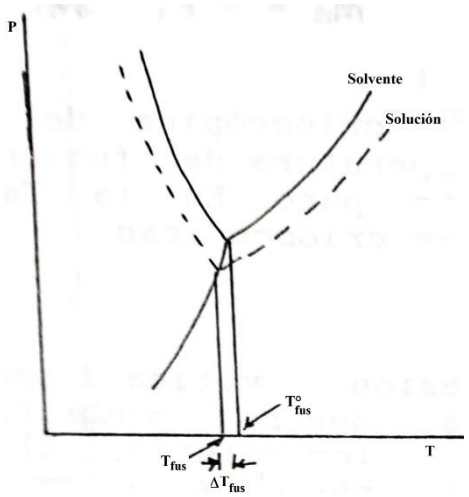



**Figura 8-10:** descenso del punto de congelación de una solución con respecto al solvente.

Para calcular la variación de la temperatura de fusión, se usa la expresión:

$$\Delta\mu_A = \Delta v_A dP - \Delta S_A dT - \frac{RT}{n_A+n_B} dn_B \qquad (8\text{-}100)$$

que en el equilibrio debe ser igual a cero. A presión constante (atmosférica), dP = 0 y además:

$$\Delta S_A = (S_{A,liq} - S_{A,sol}) = \Delta S_{A,fus} = \frac{\Delta H_{fus,A}}{T°_{fus}} \qquad (8\text{-}101)$$

y

$$\frac{dn_B}{n_A + n_B} = dx_B \quad \text{(como } n_A >> n_B\text{, el divisor es aprox. cte.)} \qquad (8\text{-}102)$$

y entonces:

$$-\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} dT = RT_{fus}.dX_B \qquad (8\text{-}103)$$

y despejando dT, e integrando con la suposición (justificada como en el título anterior) de que la entalpia de fusión y la temperatura de fusión son las del solvente puro:

$$\frac{R(T°_{fus})^2}{\Delta H_{fus}} \int_0^{x_B} dx_B = -\int_{T°_{fus}}^{T_{fus}} dT \qquad (8\text{-}104)$$

se obtiene:

$$\Delta T_{fus} = (T_{fus} - T°_{fus}) = - \frac{R(T°_{fus})^2}{\Delta H_{fus}} . x_B \qquad (8\text{-}105)$$

y aproximando nuevamente $x_m \approx m/n_A$:

$$\Delta T_{fus} = - \left( \frac{R(T°_{fus})^2}{\Delta H_{fus} n_A} \right) m_B = - K_{fus} . m_B \qquad (8\text{-}106)$$

donde $K_{fus}$ es la constante crioscópica del solvente. El signo negativo indica que la temperatura de fusión de la solución es inferior a la del solvente puro. En la **Tabla 8-VII** se dan los valores de algunas constantes crioscópicas.

Tabla 8-VII
Constantes crioscópicas de algunos solventes

| Solvente | $K_{fus}$ (°C.kg/mol) | $T°_{fus}$ (°C) |
|---|---|---|
| agua | 1,86 | 0 |
| ácido acético | 3,90 | 16 |
| benceno | 5,12 | 5,5 |
| bromoformo | 14,4 | 7,8 |
| ciclohexano | 20 | 6,5 |
| alcanfor | 40 | 173 |
| dioxano | 4,71 | 11,7-13 |

**PRESION OSMOTICA**

El fenómeno de la presión osmótica depende de la existencia de membranas semipermeables, que son membranas que permiten el paso del solvente, pero no de los solutos. El celofán, y ciertas membranas de origen biológico, por ejemplo, son permeables al agua, pero no a los solutos de alto peso molecular. El depósito gelatinoso de ferrocianuro de cobre, $Cu(Fe(CN)_6)$ en los poros de un vaso poroso suministra una membrana semipermeable. El dispositivo de la **Figura 8-11** muestra el efecto osmótico al separar a la solución del solvente. Inicialmente el nivel es el mismo en ambos compartimientos. Como el potencial químico del solvente en la solución es menor que en el solvente puro, pasa solvente a través de la membrana semipermeable hacia la solución (no puede pasar soluto hacia el solvente puro, por ser semipermeable la membrana). El pasaje hace subir el nivel del líquido en la rama de la solución, hasta que la presión hidrostática no permite más paso del solvente. La presión que debe aplicarse para evitar el pasaje del solvente hacia la solución se llama ***"presión osmótica"*** y se nota Π. Como el fenómeno ocurre a temperatura constante, la ecuación:

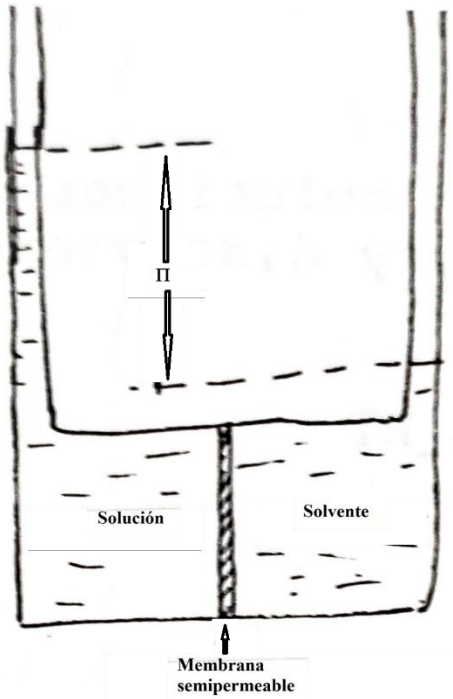



**Figura 8-11**: experimento de presión osmótica.

$$d\mu_A = v_A dP - S_A dT - \frac{RT}{n_A+n_B} dn_B \qquad (8\text{-}107)$$

se transforma, en el equilibrio, en:

$$0 = v_A dP - RT.dx_B \rightarrow v_A \int_{P^\circ}^{P} dP = RT \int_0^{x_B} dx_B \qquad (8\text{-}108)$$

$$v_A(P - P^\circ) = v_A.\Pi = RTx_B \qquad (8\text{-}109)$$

Si se hace $x_B \approx n_B/n_A$:

$$(v_A.n_A)\Pi = V.\Pi = n_B RT \qquad (8\text{-}110)$$

donde V es el volumen de solución que contiene $n_B$ moles de B.

La ecuación (8-110) fue deducida suponiendo comportamiento ideal, de modo que será conveniente medir Π a diversas concentraciones y extrapolar a concentración nula. A cualquier concentración C la presión osmótica está dada por una ecuación virial del tipo:

$$\Pi/c = RT(1/M_2 + Bc + Cc^2 + Dc^3 + ...) \qquad (8\text{-}111)$$

donde B, C, D,... reciben el nombre de segundo, tercer y cuarto coeficientes virial, respectivamente. Los valores de estos coeficientes guardan la relación B>>C>>D. En soluciones diluidas, sólo es de interés el segundo coeficiente virial. En soluciones ideales, todos los coeficientes virial son nulos.

Notar que la presión osmótica de una solución no es la presión que la solución ejerce en, p., ej., un vaso abierto a la atmósfera. En lugar de esto, puede ser considerada como una de las propiedades termodinámicas de esta solución tal como su punto de congelación.

La causa de la ósmosis es simplemente difusión; el solvente es capaz de difundirse a través de la membrana, pero el soluto no. Es sólo cuando hay una membrana que tiene esta propiedad que el fenómeno de ósmosis puede ocurrir.

La difusión se origina en una diferencia en el potencial químico; a la misma T y P, el solvente está en un potencial químico más bajo en la solución que en su estado líquido puro, y existe entonces una tendencia a pasar a traves de la membrana en la dirección solvente puro → solución. La presión osmótica es la presión en

exceso que hay que aplicar para prevenir este flujo. Notar que la fuerza motriz de la difusión es $\Delta\mu$ y no necesariamente $\Delta c$.

## DETERMINACION DE MASAS MOLARES CON LA PRESION OSMOTICA

La principal aplicación de las mediciones de $\Pi$ es la determinación de la masa molar de sustancias de elevado valor de ésta, cuyas soluciones son muy diluídas cuando se expresa la concentración en molalidad o fracción molar. Debido a la alta sensibilidad de la presión osmótica, es un excelente método para la medición de masas molares (M).

Cuando se desconoce $M_B$, las soluciones se preparan pesando una cierta cantidad $w_B$ de soluto, y disolviéndolo en un volumen V de solvente, de donde:

$$n_B = w_B/M_B \rightarrow \Pi.V = n_BRT = \frac{w_B}{M_B}RT \qquad (8\text{-}112)$$

de donde

$$\Pi = \frac{w_B}{V}.\frac{RT}{M_B} = c.RT/M_B \qquad (8\text{-}113)$$

donde c es la concentración en peso de soluto por volumen de solución, ya que al ser una solución muy diluída, el volumen de la solución es aproximadamente el volumen del solvente. Entonces:

$$\Pi/c = RT/M_B \qquad (8\text{-}114)$$

Ahora bien, debido a que las ecuaciones anteriores son válidas en soluciones ideales, es decir, sumamente diluídas, se presentan desviaciones cuando c no es nula, más grandes cuanto mayor es c y menos ideal sea la solución. Por ello, se grafica $\Pi/c$ en función de c y se extrapola a c = 0, con lo que se obtiene un valor de $RT/M_B$ que es estrictamente correcto. Como distintos solventes interactúan de diferente forma con el soluto, un mismo soluto dará distintas curvas de $\Pi/c$ vs. c, pero salvo que en un dado solvente se produzcan asociaciones o disociaciones, el valor de $M_B$ obtenido por extrapolación será el mismo, como puede apreciarse en la **Figura 8-12**, donde se determinó el peso molar de poliisobutileno en benceno y en ciclohexano. Puede verse que la solución se comporta en forma más ideal en benceno.

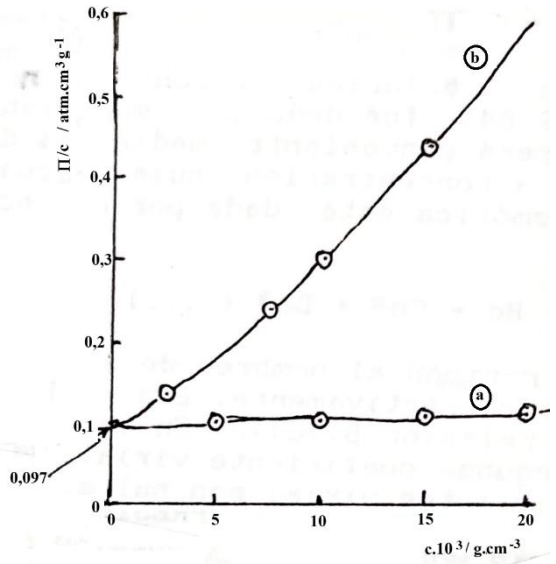



**Figura 8-12**: Presión osmótica de soluciones de poliisobutileno en a) benceno y b) ciclohexano.

De la figura:

$$M_B = \frac{RT}{\lim_{c\to 0}(\Pi/c)} = \frac{(82{,}05\ cm^3.atm/mol.K)298\ K}{0{,}097\ atm.cm^3/g} = 250.000\ g/mol \qquad (8\text{-}115)$$

Las mediciones de la figura se realizaron a concentraciones molares del orden de $10^{-5}$, a las cuales las modificaciones del punto de ebullición y de fusión de las soluciones son totalmente imperceptibles.

## LA OSMOSIS EN SISTEMAS BIOLOGICOS

Los fenómenos osmóticos son importantes en los sistemas biológicos. Las soluciones que tienen la misma presión osmótica se dice que son ***isotónicas***. Cuando las presiones osmóticas son diferentes, se dice que la más concentrada es ***hipertónica*** y la más diluída ***hipotónica.*** Para estudiar el contenido de los hematíes, que está protegido por una membrana semipermeable, se usa una técnica llmada ***hemólisis***. Si los hematíes se colocan en una solución hipotónica con respecto a su contenido, el agua se desplazará hacia el interior de las células, haciendo que éstas se hinchen y eventualmente se rompan, liberando su contenido. Por otro lado, si se colocan células en soluciones hipertónicas, se contraerán (***"crenación"***) por salida del agua al exterior, y eventualmente dejarán de funcionar sus procesos vitales. Para evitar esos problemas, se usa la solución fisiológica, una solución acuosa de NaCl 0,9 % que es isotónica con los líquidos del organismo.

El riñón de los mamíferos es un dispositivo osmótico sumamente eficaz. Su función es eliminar por ósmosis los productos metabólicos de desecho y otras impurezas del torrente sanguíneo, traspasándolos a la orina externa más concentrada a través de una membrana semipermeable. Los iones de importancia biológica, como $Na^+$ y $Cl^-$, que de esta manera se pierden, son bombeados en retroceso a través de la misma membrana. Lo hormona antidiurética (HAD), segregada por el hipotálamo y la glándula pituitaria, regula la pérdida de agua a través del riñón. Cuando la secreción de HAD es escasa o nula, el pasaje de agua a la orina puede crecer hasta 10 veces más que lo normal. Si la secreción de HAD es grande, la permeabilidad al agua de la membrana puede reducirse tanto que la orina excretada puede disminuír a la mitad de lo normal. Consecuentemente, la combinación HAD-riñón regula la pérdida de agua y de las moléculas de desecho de menor tamaño.

El potencial químico del agua de los líquidos corporales de los peces de agua dulce es menor que el de su entorno, por lo que pueden introducir agua por ósmosis a través de las membranas de sus branquias. El excedente de agua es excretado en forma de orina. Un proceso opuesto ocurre en los peces teleósteos marinos, que pierden agua por ósmosis a través de sus membranas branquiales hacia el mar más concentrado. Para compensar la pérdida de agua, beben agua de mar.

El mecanismo principal del ascenso del agua por los capilares de las plantas es la presión osmótica. Las hojas de los árboles, por medio del proceso de transpiración, pierden agua hacia la atmósfera, aumentando la concentración de los solutos en los líquidos foliares. Esto jala el agua de las raíces a través de los capilares de los troncos y ramas. En los árboles más altos, la diferencia de presión osmótica entre raíces y hojas puede ser del orden de 10 a 15 atm.

El movimiento foliar es también un fenómeno interesante relacionado con la presión osmótica. Se supone que un mecanismo desconocido aumenta la concentración salina de las células de las hojas en presencia de luz, de modo que las células se hinchan haciendo que las hojas se dirijan a la luz.

## PROPIEDADES COLIGATIVAS DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Puesto que las propiedades coligativas dependen del número de particulas disueltas, si al disolver una molécula (en el caso de electrolitos ionógenos) o una fórmula mínima (en el caso de los ionóforos), se producen *i* iones, evidentemente habrá que tener en cuenta esta disociación en las mediciones de propiedades coligativas.

Debido a la falta de idealidad de las soluciones, que es particularmente intensa en soluciones de electrolitos por las interacciones electrostáticas, y a algunos efectos como la formación de pares de iones y a la hidratación, que resta moléculas de solvente a la solución, el valor de ***i*** no es exactamente igual al número de partículas formadas al disociar una molécula de soluto, siendo en realidad menor en la generalidad de los casos (aunque a muy altas concentraciones, por efectos de no idealidad puede ser mayor).

Por haber sido propuesta esta corrección por Van't Hoff, se llama ***"factor i de Van't Hoff"*** y se aplica en la forma:

$$\Delta T_{eb} = i.K_{eb}.m \qquad (8\text{-}116)$$

$$\Delta T_{fus} = i.K_{fus}.m \qquad (8\text{-}117)$$

$$\Pi = i.\Pi^\circ \qquad (8\text{-}118)$$

donde $K_{eb}$, $K_{fus}$ y $\Pi^\circ$ son las constantes ebulloscópica, crioscópica y la presión osmótica calculadas sin tener en cuenta la disociación. En la **Tabla 8 -VIII** pueden verse algunos factores *i* de Van't Hoff para diversos electrolitos, pudiéndose observar que se aproximan al valor ideal (el número de iones producidos al disociar una molécula) a medida que la concentración se acerca a cero.

Tabla 8-VIII

Factores *i* de Van't Hoff para varios electrolitos

| *m* | NaCl | HCl | $CuSO_4$ | $MgSO_4$ | $H_2SO_4$ | $Pb(NO_3)_2$ | $K_3(Fe(CN)_6)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\rightarrow 0$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| 0,001 | 1,97 | 1,98 | - | 1,82 | - | 2,89 | 3,82 |
| 0,01 | 1,94 | 1,94 | 1,45 | 1,53 | 2,46 | 2,63 | 3,36 |
| 0,1 | 1,87 | 1,89 | 1,12 | 1,21 | 2,12 | 2,13 | 2,85 |
| 1,0 | 1,81 | 2,12 | 0,93 | 1,09 | 2,17 | 1,31 | - |

## TIPO DE MASAS MOLARES PROMEDIO

La presión osmótica proporciona un tipo de masa molar igual a la masa de la muestra dividida por el número de moles del soluto:

$$M = \frac{w}{n} \qquad (8\text{-}119)$$

de donde, multiplicando por el número de Avogadro, $N_A$:

$$N_A w/M = \Sigma N_i \qquad (8\text{-}120)$$

donde, si la muestra es polidispersa (es decir, si existen moléculas de diversa masa en el soluto), $N_i$ es el número de moléculas de masa molecular $m_i$, y $\Sigma N_i$ es el número total de moléculas. La masa total de soluto es entonces $w = \Sigma N_i m_i$, y entonces, sustituyendo en la ecuación anterior y reordenando:

$$\langle M \rangle = \bar{M}_n = N_A \frac{\Sigma N_i m_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma N_i (N_A . m_i)}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma N_i (M_I)}{\Sigma N_i} = \Sigma x_i M_i \qquad (8\text{-}121)$$

ya que $N_A.m_i = M_i$ es la masa molar de las moléculas cuya masa molecular es $m_i$, y $N_i/\Sigma N_i$ es la fracción molar $x_i$.

Esta masa molar media se conoce como ***promedio en número***.

En otros experimentos, como los de dispersión de la luz, cada partícula tiene una contribución que es proporcional a su tamaño o masa molecular, obteniéndose una masa molar media del tipo denominado ***promedio en masa***, definido como:

$$M_w = N_A \frac{\Sigma N_i m_i^2}{\Sigma N_i m_i} = \frac{\Sigma N_i m_i (N_A m_i)}{\Sigma Ni.m_i} = \frac{\Sigma w_i . M_i}{\Sigma w_i} = \Sigma (w_i/w_{total}).M_i \qquad (8\text{-}122)$$

donde $\Sigma N_i m_i$ = peso total de muestra, y $N_i m_i = w_i$ es el peso de la parte de la muestra cuya masa molecular es $m_i$, y masa molar $M_i$.

## EQUILIBRIO DE DIALISIS

Las propiedades coligativas dependen de la modificación de las propiedades del solvente como resultado de la adición del soluto. También es de interés el papel del o los solutos.

El equilibrio entre solutos en diferentes compartimientos se puede establecer cuando la membrana que separa a ambos compartimientos es permeable a los mismos. En ciertos casos, dichas membranas son permeables a algunos de los solutos, pero no a todos, como sucede por ejemplo las membranas celulares.

Un ejemplo es el caso de la diálisis, procedimiento utilizado para separar especies iónicas pequeñas de una solución que contenga macromoléculas tales como proteínas. La **Figura 8-13** muestra un dispositivo de diálisis. El material conteniendo macromoléculas se coloca en una bolsa formada con una membrana semipermeable, que sea permeable a las especies iónicas sencillas, pero no a las macromoléculas. Un material frecuentemente usado es el celofán. La mayor parte de las sales se puede separar exponiendo a la bolsa semipermeable a agua constantemente renovada.

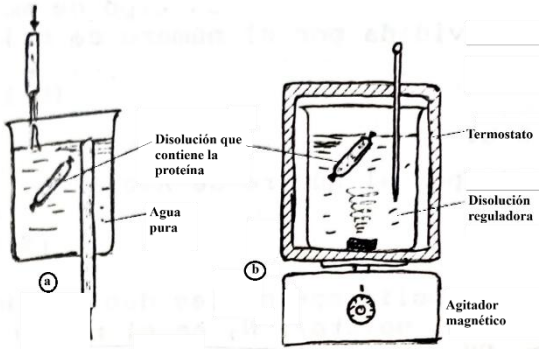



**Figura 8-13.** Dispositivos para estudiar la diálisis (a) de paso de iones de pequeño tamaño desde la solución de una proteína, y (b) el equilibrio entre una solución de una proteína y una solución reguladora.

Por otro lado, para estudiar el equilibrio alcanzado por los iones y las macromoléculas en ambos compartimientos se debe dejar que las soluciones a ambos lados de la membrana alcancen el equilibrio. Este se establecerá mediante el transporte de las especies que pueden atravesar la membrana. Si todas las especies presentes pueden atravesarla, el equilibrio se establecerá cuando el potencial químico del soluto B a ambos lados de la membrana sea igual:

$$\mu_B^{int} = \mu_B^{ext} \qquad (8\text{-}123)$$

donde los superíndices int y ext indican la solución interna a la bolsa y externa a ella. Si permanecen constantes y uniformes la presión y la temperatura en el sistema, entonces los potenciales químicos se pueden escribir:

$$\mu^{\circ int} + RT\ Ln\ a^{int} = \mu^{\circ ext} + RT\ Ln\ a^{ext} \qquad (8\text{-}124)$$

donde se suprimió el subíndice B, conviniéndose que todo se refiere al soluto. Tratándose del mismo solvente en ambos compartimientos, el potencial químico de referencia del soluto es el mismo en ambos, se concluye que la actividad del soluto debe ser el mismo en ambos:

$$a^{int} = a^{ext} \rightarrow C_B^{int}\,\gamma^{int} = C_B^{ext}\,\gamma^{ext} \qquad (8\text{-}125)$$

y puesto que todos los iones eran capaces de atravesar la membrana, los coeficientes de actividad deben ser iguales y consecuentemente, también lo son las concentraciones de B a ambos lados de la membrana.

Si, en cambio, la solución interna contiene una considerable cantidad de macromoléculas cargadas que no pueden atravesar la membrana, entonces el soluto que sí puede hacerlo estará sometido a la influencia de las macromoléculas de un lado de la membrana, pero no del otro. En este caso, los coeficientes de actividad a ambos lados de la membrana serán diferentes para el soluto B difusible. Consecuentemente, deberán estimarse los coeficientes de actividad a ambos lados de la membrana, y de allí calcular mediante la ecuación (8-125) las concentraciones de B a ambos lados.

Otra complicación posible es que la sustancia macromolecular no penetrante puede enlazar a una especie soluto B de tal manera que se tenga que discernir entre la concentración de B libre y la concentración total de B. Supóngase que el compartimiento interno contiene una sustancia no penetrante que enlaza al soluto penetrante B. En esas condiciones, si el método usado para analizar B en los dos compartimientos conduce a valores de $C_B^{total}$, tendremos que en el compartimiento externo, la concentración de B total es igual a la libre (ya que no existen macromoléculas enlazantes), mientras que en el interno,

$$C_B^{tot} = C_B^{libre} + C_B^{enlazado} \qquad (8\text{-}126)$$

Si se pueden considerar iguales a los coeficientes de actividad a ambos lados de la membrana (lo que puede aceptarse si la concentración de macromoléculas es pequeña), entonces:

$$(C_B^{tot})^{ext} = (C^{Blibre})^{int} = (C_B^{tot} - C_B^{enl})^{int} \qquad (8\text{-}127)$$

de donde puede deducirse la cantidad de B que se enlaza a las especies que no migran a través de la membrana. Este tipo de estudio se utiliza para determinar el enlazamiento de diversas especies a proteínas.

## EQUILIBRIO DE MEMBRANA DONNAN

En la mayor parte de los transportes de iones que se producen a través de las membranas celulares, las macromoléculas quedan dentro de las células mientras que el solvente y los iones pequeños pueden difundir a través de la membrana.

El estado de equilibrio que se alcanza en este caso puede quedar notoriamente afectado si las macromoléculas poseen carga eléctrica, lo que habitualmente ocurre en sistemas biológicos.

Excepto en el pH del punto isoiónico, las proteínas y ácidos nucléicos poseen carga eléctrica, y pueden adquirir cargas adicionales cuando se unen a otras especies, como por ejemplo cuando se unen a iones $Mg^{+2}$ por sus grupos fosfato. La neutralidad eléctrica total de la solución resulta de la contribución de las cargas de signo opuesto aportadas por los iones, a los que se llama ***"iones compensadores" o "contraiones"***, que deben ser incluidos en el contexto iónico de la solución.

Supóngase que una solución de macromoléculas, por ejemplo, una proteína, está separada de agua pura por una membrana permeable a los iones de pequeño tamaño, pero no a la proteína. Supóngase además que la proteína tiene una carga efectiva negativa que está compensada por iones $Na^+$. Estos tenderán a difundir hacia la región de más baja concentración, es decir, al agua pura. La electroneutralidad se perdería y el proceso se detendría si no fuese por la disociación del agua. Este proceso proveerá iones $H^+$ que reemplazan a los $Na^+$ en la zona donde está la proteína, mientras que los iones $OH^-$ formados compensarán la carga de los iones $Na^+$ que atravesaron la membrana. A menos que las soluciones estén reguladas, se producirán variaciones de pH a ambos lados de la membrana, a medida que se desarrolla el proceso.

En el caso de utilizar como medio externo a la membrana una solución salina de iones que pueden atravesar la membrana (lo que es habitual en medios biológicos), la situación se complica.

Supóngase que la especie proteína P tiene una carga -z, consiguiéndose la neutralidad inicial de la solución con z iones $Na^+$ por cada molécula de proteína. En el momento inicial, como se ve en la **Figura 8-10 8-14**, la concentración inicial de proteína es $C_P$ y la de iones sodio $zC_P$. En el otro compartimiento se coloca una solución de NaCl de concentración inicial $C_S$.

Cuando se alcanza el equilibro, cierta cantidad de iones $Cl^-$ habrán difundido hacia el compartimiento de la proteína, donde inicialmente no había iones de este tipo, hasta alcanzar una concentración x. Para mantener la electroneutralidad, una cantidad de iones sodio equivalente debe haberlos acompañado a través de la membrana (sin tener en cuenta la posible disociación del agua para formar $H^+$ y $OH^-$, que generalmente es menor). Como resultado, una vez establecido el equilibrio, las concentraciones de las diversas especies en ambos compartimientos debe ser la indicada en la figura mencionada arriba. El valor de la cantidad no conocida x puede deducirse del hecho de que las actividades de los iones que difundieron a través de la membrana deben ser iguales a ambos lados de la misma. En este caso, se trata de la sal NaCl:

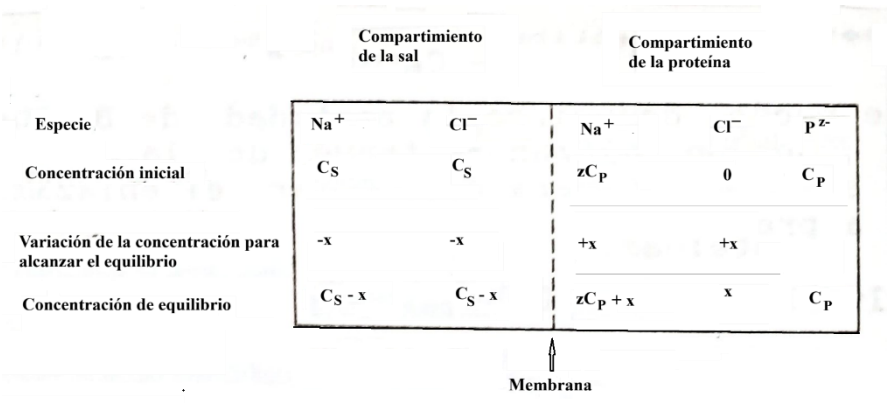



Figura 8-14. Concentración de las especies que intervienen en un equilibrio de membrana Donnan.

$$(a_{NaCl})^{der} = (a_{NaCl})^{izq} \qquad (8\text{-}128)$$

es decir:

$$(a_{Na+}.a_{Cl-})^{der} = (a_{Na+}.a_{Cl-})^{izq} \qquad (8\text{-}129)$$

y si se acepta que los coeficientes de actividad medios son aproximadamente iguales a ambos lados de la membrana, entonces, reemplazando por las concentraciones deducidas en la figura, se tiene:

$$(zC_P + x)(x) = (C_S - x)(C_S - x) \qquad (8\text{-}130)$$

de donde:

$$x = \frac{C_S^2}{zC_P + 2C_S} \qquad (8\text{-}131)$$

Para concentraciones muy altas de sal, el efecto de la proteína queda ampliamente superado y $x \approx C_S/2$. Entonces, en ambos lados de la membrana se alcanza igual concentración salina. Por otro lado, para concentraciones elevadas de proteína, el paso de la sal al compartimiento que la contiene está impedido, aunque esto signifique el rechazo de los iones cloruro por una solución que no los contiene. En situaciones intermedias, algunos iones cloruro migran hacia el compartimiento de la proteína, junto con los correspondientes iones $Na^+$. Este es un ejemplo del ***equilibrio de Donnan***.

Sólo a elevadas concentraciones de electrólito en relación con la concentración de proteína, el efecto de la carga de ésta es pequeño. Por consiguiente, la mayor parte de los estudios de las proteínas u otros polieletrolitos en solución deben hacerse a concentración muy elevada de electrolitos y a pH próximo al punto isoiónico.

Una forma alternativa de eliminar el efecto Donnan es seleccionar el pH de la solución de modo que la proteína no tenga carga neta, situación que se conoce como ***"punto isoeléctrico"***. En este pH, la distribución del ión difusible siempre será igual en ambos compartimientos. En la práctica, este método presenta dificultades debido a que casi todas las proteínas alcanzan su mínima solubilidad en el punto isoeléctrico.

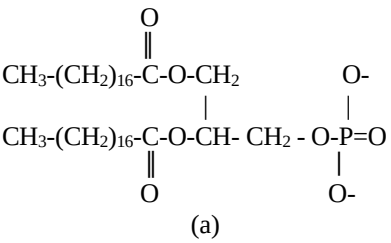
El efecto Donnan es esencial para comprender la distribución de los iones a través de las membranas de los organismos vivos y de los potenciales de membrana. Un caso particularmente importante es la distribución de los iones bicarbonato y cloruro en el agua del plasma y el agua de los hematíes de la sangre.

En el estudio detallado de soluciones con este tipo de fenómenos, deben hacerse los refinamientos necesarios con respecto a los coeficientes de actividad de las diversas especies y las variaciones de pH debido a la disociación del agua y a la descompensación en la cantidad de iones de diverso signo que han migrado a través de las membranas.

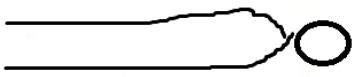
## TRANSPORTE EN MEMBRANAS BIOLOGICAS

Las membranas celulares se componen básicamente de dos tipos de moléculas: proteínas y lípidos. Los lípidos presentes son básicamente fosfolípidos, colesterol y glicolípidos. De los fosfolípidos, uno de los más comunes es el ácido fosfatídico (**Figura 8-15**).

Los lípidos forman una doble capa de unos 7 nm de espesor, dispuesta de forma que sus grupos polares están a cada lado de la bicapa, en contacto con las soluciones acuosas (interior y exterior de la célula) y los grupos apolares en el interior, formando lo que se llama un ***"mosaico fluido"*** (**Figura 8-16**)




(a)



**Cadenas hidrocarbonadas** **Grupo polar**

(b)

Figura: 8-15 (a) Estructura de ácido fosfatídico, (b) estructura simplificada.

Las moléculas de proteína pueden estar en la superficie interna, la externa o atravesar la bicapa. El grado de interacción entre las proteínas y el resto de la bicapa dependerá de los tipos de fuerzas intermoleculares y de consideraciones termodinámicas. En general, las membranas lipídicas tienen una gran resistencia física y propiedades aislantes eléctricas muy elevadas, pero no son estructuras rígidas sino fluidas. Sus componentes

están en movimiento constante. Las proteínas actúan como enzimas, por ejemplo, en la síntesis de moléculas importantes como el trifosfato de adenosina (ATP) en la membrana mitocondrial, o en la iniciación de las etapas fotosintéticas en la membrana cloroplástica, y como portadoras de iones y de otras moléculas a través de la membrana.

Las membranas sirven como barreras de selección que regulan el paso de sustancias de una región a otra. El movimiento de materia a través de las membranas se conoce como ***transporte de membrana***.

Las membranas celulares son muy permeables al agua, al bióxido de carbono y al oxígeno, pero muy poco a las demás sustancias.

Las moléculas pequeñas en general pasan más fácilmente que las grandes a través de las membranas, y casi todas las membranas son impermeables a moléculas grandes como las proteínas. Como la región interna de la bicapa es hidrofóbica, la membrana es más permeable a las moléculas neutras y las apolares que a las cargadas o las hidrofílicas o polares. Los iones están hidratados en una extensión que depende de la carga y tamaño de los mismos, por lo que los iones polivalentes se transportan más difícilmente que los monovalentes, y aniones tales como $Cl^-$ y $HPO_4^{2-}$ son transportados más fácilmente que los cationes $K^+$, $Na^+$ o $H^+$.

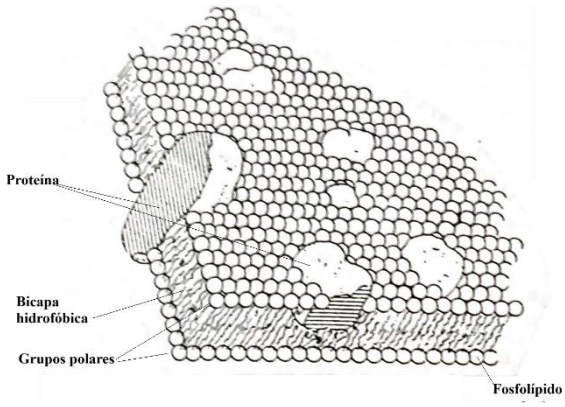



**Figura 8-16**. Modelo de mosaico fluído de la estructura de las membranas celulares. Los cuerpos de mayor tamaño son moléculas de proteínas incrustadas en una proporción variable en la capa de lípidos.

A fin de que funcione el metabolismo celular, la composición iónica en el interior y el exterior de las células es diferente. Por ejemplo, la concentración de $K^+$ en el interior de los hematíes es 35 veces mayor que en el plasma circundante, y lo contrario ocurre con los iones $Na^+$, cuya concentración es 15 veces superior en el plasma que en el interior de las mismas células. Aunque las membranas son más permeables a los iones $K^+$ que a los $Na^+$ (porque estos últimos, por su menor tamaño, son más hidratados), si se esperara un tiempo suficiente la concentración debería ser la misma para ambos iones a ambos lados de la membrana. Esto no sucede porque hay en juego mecanismos diferentes que la simple difusión.

***Difusion simple***

Este proceso, que se estudiará en cierto detalle en un capítulo posterior, ocurre porque en la superficie celular hay poros (supuestamente formados por proteínas unidas a la membrana), por los que pueden pasar moléculas pequeñas. Estos poros pueden imaginarse como canales recubiertos de proteínas que atraviesan la membrana, y que, debido a la fluidez de ésta, se están formando y destruyendo constantemente. Este pasaje está regido solamente por la diferencia de concentración de dichas moléculas entre ambos lados de la membrana, establecida por la ***primera ley de Fick***:

$$J = -D(\partial c/\partial x) \qquad (8\text{-}132)$$

donde J es el ***flujo***, es decir, la cantidad de sustancia que pasa a través dela unidad de área de poros de la membrana por unidad de tiempo, D es el coeficiente de difusión ($m^2s^{-1}$) y $\partial c/\partial x$ es el gradiente de concentración ($mol.L^{-1}m^{-1}$). El agua, el anhídrido carbónico y el oxígeno pasan por difusión simple, pero la mayor parte de las otras sustancias lo hacen por otros mecanismos.

***Difusión facilitada***

Este proceso también involucra el movimiento de moléculas desde una región de alta concentración a otra de baja concentración, pero difiere de la difusión simple. El proceso es facilitado por un portador. La

sustancia que va a ser transportada primero forma un complejo con la molécula portadora (posiblemente una proteína). El complejo formado se solubiliza fácilmente en la bicapa lipídica, facilitándose su difusión a través de ésta. El complejo se disocia luego del lado de menor concentración. Un ejemplo es la difusión de azúcar (p. ej. glucosa) hacia el interior de las células. Las moléculas de azúcar, por su alta hidratación, son insolubles en la bicapa lipídica, y su difusión directa sería sumamente lenta y no podría mantener el metabolismo celular, pero el complejo azúcar-portador es muy soluble en la bicapa y puede difundirse con facilidad. Este transporte es facilitado por el aumento de la concentración de la hormona insulina.

***Transporte activo***

A diferencia de los procesos anteriores, el transporte activo involucra el transporte de materia ***en contra del gradiente de concentración***, es decir, de la solución más diluida a la más concentrada. Este es un proceso termodinámicamente no espontáneo, y consecuentemente debe suministrarse energía proveniente de una fuente externa para que tenga lugar. Ejemplos típicos son el transporte de iones $K^+$ hacia el interior y $Na^+$ hacia el exterior de las células, venciendo a la difusión simple. Es decir, hay un *"bombeo"* de iones desde la solución más diluída a la más concentrada. Cuando este bombeo es equilibrado por la *"fuga"* de los mismos iones por difusión hacia la solución más diluida, se establece un equilibrio de concentraciones a ambos lados de la membrana. Se sabe actualmente que el transporte de ambos iones está ligado, y el proceso se conoce como ***bombeo de sodio-potasio***. El proceso ocurre en moléculas portadoras que forman complejos con los iones. A estas moléculas debe asociarse un proceso que entregue energía. La molécula portadora es la enzima *adenosintrifosfatasa sódico-potásica*, que toma la energía necesaria de la hidrólisis de adenosíntrifosfato ($ATP^{4-}$) que se transforma en difosfato de adenosina ($ADP^{3-}$) y fosfato inorgánico con una entrega de energía libre de aproximadamente 30 kJ/mol:

$$ATP^{4-} + H_2O \rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \quad \Delta\mu^\circ \approx -30 \text{ kJ}$$

La asociación del proceso termodinámicamente desfavorable de bombeo de los iones con el muy favorecido anterior, da el proceso termodinámicamente favorecido indicado en el esquema de la **Figura 8-17.**

Al establecerse el equilibrio, la concentración de iones $K^+$ es 35 veces mayor en el interior que en el exterior de la célula. Tomando concentraciones por actividades, puede estimarse la diferencia de energía libre necesaria para mantener ese gradiente de concentración, a la temperatura fisiológica de 37 °C (310 K), en :

$$\Delta\mu_{K+} = \mu_{K+,\text{interior}} - \mu_{K+,\text{exterior}} = RT \ln [K^+]_{int}/[K^+]_{ext} = 8{,}314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}310 \text{ K} \ln 35 = 9{,}2 \text{ kJ/mol.}$$

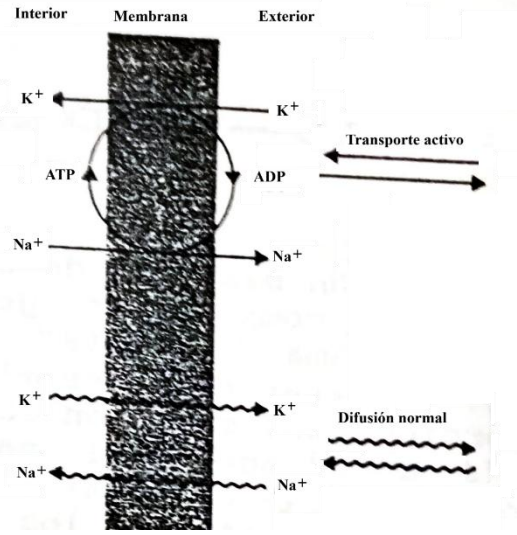



**Figura 8-17**: Diagrama esquemático mostrando la difusión normal y el transporte activo de los iones $K^+$ y $Na^+$. El transporte activo se acopla a la hidrólisis del ATP. Estructura de la valinomicina,

Los antibióticos de procedencia natural como valinomicina (**Figura 8-18**) y nonactina afectan la permeabilidad iónica de las membranas celulares, debido a que su estructura macrocíclica tiene una cavidad que puede complejar iones alcalinos, y un exterior hidrófobo capaz de solubilizarse en la bicapa actuando como portador en difusión facilitada:

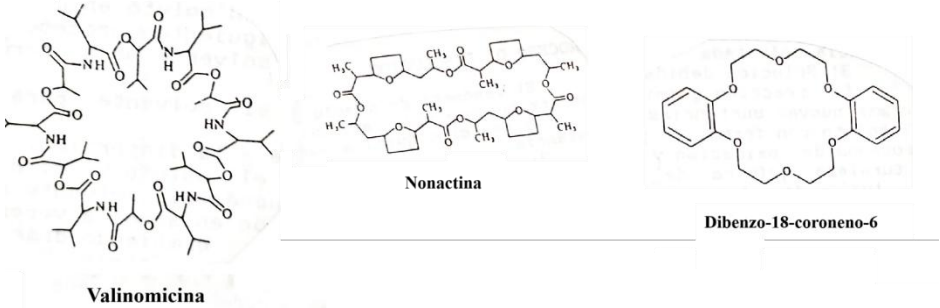



**Figura 8-18:** Estructuras de valinomicina, nonactina y dibenzo-18-coroneno-6.

La formación del complejo es bastante específica para el ión individual, porque éste debne tener el tamaño adecuado para entrar en la cavidad. Por ejemplo, la constante de formación del complejo valinomicina-$K^+$ es unas 1000 veces mayor que el del complejo valinomician-$Na^+$, lo que incrementa la permeabilidad de la membrana al ión $K^+$, que ahora puede fugar hacia afuera más fácilmente y altera el equilibrio de concentraciones. Esto puede provocar la muerte de la célula. Se han preparado modelos sintéticos de antibióticos cíclicos, llamados *"ésteres coroneno"* debido a su apariencia de corona cuando se los mira en tres dimensiones, como el dibenzo-18-coroneno-6. Estas sustancias afectan el transporte de los iones igual que los antibióticos a través de las membranas celulares.

**-9-**

# ÁCIDOS Y BASES
## SOLUCIONES

Una solución es un sistema de una sola fase con varios componentes. Uno de esos componentes, generalmente el que está en mayor proporción, se llama "***solvente***" y los otros "***solutos***". A veces es fácil distinguir entre el solvente y el o los solutos. Por ejemplo, en una solución de 1 g de azúcar en un litro de agua, es evidente que el agua es el solvente y el azúcar el soluto. Lo mismo cuando la solución es de 1 $cm^3$ de etanol y un litro de agua. Pero a veces tomar uno u otro de los componentes es una cuestión de conveniencia. Por ejemplo, ¿cuál es el solvente en una mezcla de 500 mL de agua y 500 mL de etanol? Según lo que se quiera determinar, se puede elegir a uno u otro componente como solvente. En medios biológicos el solvente es casi exclusivamente agua, pero, las soluciones pueden tener en general otros solventes. Una solución tampoco tiene por qué ser líquida, puede ser sólida o gaseosa.

### PROCESO DE DISOLUCIÓN

El proceso de disolución de un soluto en un solvente puede ser atribuido a uno o más de los siguientes procesos:

1) Reacción química entre el soluto y el solvente que da lugar a la formación de una nueva sustancia.
2) Reacción química con el solvente que da lugar a la formación de un soluto solvatado.
3) Solución debida solamente a la dispersión de las moléculas del soluto en el solvente.

La reacción química con el solvente puede dar lugar a la formación de nuevas sustancias ocurre cuando el solvente acciona sobre el soluto con ruptura y formación de enlaces, a veces también con procesos de oxidación y reducción, cambiando drásticamente la naturaleza química del soluto. Por ejemplo, la disolución de cobre metálico con ácido nítrico:

$$3Cu + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Cu^{+2} + 2NO\uparrow + 4H_2O \qquad (9\text{-}1)$$

O la reacción de pentóxido de difósforo con agua:

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 \qquad (9\text{-}2)$$

O de sodio con agua:

$$Na + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 0{,}5H_2 \qquad )9\text{-}3)$$

La solvatación también es una reacción química entre el solvente y el soluto, con un cambio menos drástico de la naturaleza del soluto. En el caso en que el solvente es agua, se llama hidratación. Se debe a la acción de moléculas polares del solvente sobre moléculas polares o iones del soluto.

La molécula de agua posee un momento dipolar, con la carga negativa entre los dos pares de electrones libres del átomo de oxígeno y la positiva distribuida entre los dos protones (**F. Figura 9-1**) En realidad se trata de un cuadrupolo.

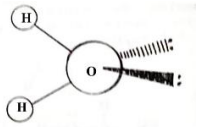



**Figura 9-1**: La molécula de agua.

NOTA: se llama momento dipolar ($\mu$) a un vector dirigido de la carga negativa a la positiva de un dipolo y cuyo módulo vale $\mu = q,r$, siendo r la distancia entre cargas y q la magnitud de una de estas (V. **Figura 9-2**).

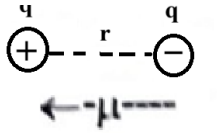



**Figura 9-2**: Un dipolo y su momento dipolar.

La carga positiva es atraida atraida por el campo eléctrico de los iones negativos (aniones) y la carga negativa l por el de los iones positivos (cationes). Cuanto mayor sea el campo eléctrico más iuntensamente se unen los dipolos del agua al ion, razón por la cual los iones con más carga y menor radio son aquellos a los que se unen más moléculas de agua más fuertemente, ya que el campo eléctrico en la superficie de una esfera está dado por:

$\Psi = q/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r$ (9-1)

Donde q es la carga, $\varepsilon_0$ es la permitividad del vacío, ε es la constante dielérctrica del medio y r el radio. Por ejemplo, el número de moléculas de agua de hidratación para los iones $Li^+$ y $Na^+$ es de 5 ± 1, para $K^+$ 4 ± 1, para $Rb^+$ 3 ± 1, para $F^-$ 4 ± 1, para $Cl^-$, $Br^-$ y $I^-$ 1 ± 1, reflejando el creciente tamaño de los iones.

Las moléculas de agua de hidratación no son fijas, sino que existe un equilibrio dinámico entre las que están unidas a las partículas de soluto y las que están como moléculas de agua "libres", con un activo intercambio entre ellas. No obstante, la hidratación es suficientemente fuerte como para mantenerse aun a 100 °C (V. **Figura 9-3)**

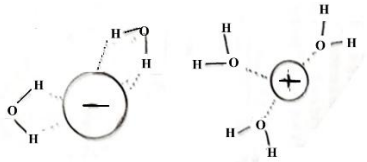


**Figura 9-3:** Diferente forma de hidratación de aniones y cationes.

Las moléculas polares no iónicas como alcoholes, aminas, azúcares, etc., también se hidratan (V. Figura 9-4) formando puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los pares de electrones libres del soluto.

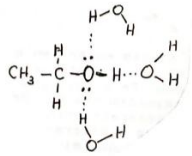


**Figura 9-4:** Hidratación del etanol.

El tercer tipo de solubilización se debe a una consecuencia del segundo principio de la termodinámica que indica que un sistema cualquiera es más estable cuanto más desordenado esté a nivel molecular. Debido a ello, moléculas sin polaridad como el tetracloruro de carbono pueden disolverse en cualquier proporción en otro solvente apolar como benceno, ya que las moléculas mezcladas están más desordenadas que separadas. Por esta razón el tetracloruro de carbono tiene una pequeña solubilidad en agua (unos 0,08 g en 100 mL de agua a 20 °C) a pesar de que la introducción de algunas moléculas de tetracloruro de carbono rompe algunos enlaces de hidrógeno entre las moléculas del agua separando a estas entre sí. El agua reacciona formando una especie de "jaula" de moléculas de agua fuertemente unidas por enlaces de hidrógeno que encierra dentro una molécula de $Cl_4C$, estructura llamada "clatrato".

Lo antedicho puede resumirse en lo siguiente, un solvente es buen solvente de sustancias polares e iones mientras que uno no polar es buen solvente de sustancias apolares.

**EFECTO DE LA CONSTANTE DIELÉCTRICA DEL SOLVENTE**

La fuerza de atracción o repulsión entre dos cargas $q_1$ y $q_2$ separadas por la distancia r, está dada por la ley de Coulomb, que en el sistema internacional está dada por:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \qquad \text{(q en C, r en m)} \qquad (9\text{-}4)$$

Donde $¼\pi\varepsilon_0\varepsilon = 9x10^9\ Nm^2C^{-2}$ y $\varepsilon_0 = 8{,}85415x10^{-12}\ C^2N^{-1}m^{-2}$ es la constante de permitividad del vacío.

Sin embargo, es conveniente trabajar con la energía potencia asociada a la interacción electrostática, dada por la integración de la ecuación diferencial:

$$dU = -Fdr \qquad (9\text{-}5)$$

El signo negativo indica que hay un incremento de la energía potencial U cuando las partículas que se atraen una a otra, y consecuentemente sufren una fuerza atractiva (negativa), son separadas. Integrando se obtiene:

$$U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r} \qquad (9\text{-}6)$$

Cuando las cargas están en el vacío $\varepsilon = 1$. Cuando las cargas están en un medio material, con $\varepsilon > 1$, las fuerzas de atracción se reducen. Para el agua, $\varepsilon \approx 80$, por lo que en el agua las cargas opuestas se atraen 80 veces menos fuertemente que en el aire. Consecuentemente, la atracción entre cargas opuestas y la repulsión entre cargas del mismo signo no es frecuentemente el factor predominante en la solubilidad en un medio acuoso.

Por ejemplo, consideremos la energía requerida para separar fos iones con carga +e y -e, situadas a la distancia de 0,5 nm, para conseguir su alejamiento total. Si los iones estuvieran en el aire:

$$w = -U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{q_1 q_2}{r} = \frac{9x10^9 (Nm^2C^{-2})\ 1{,}60x10^{-19}\ C^2}{0{,}5x10\text{-}9\ m} = 4{,}60x10^{-19}\ J$$

Cuando las cargas están en el vacío, $\varepsilon = 1$. Cuando las cargas están en un medio material, con $\varepsilon > 1$, las fuerzas de atracción se reducen. Para el agua la magnitud de la constante dieléctrica es aproximadamente 80. Por consiguiente, las cargas en el seno del agua interaccionan con una fuerza que es bastante menor que la de cargas similares en el aire. Consecuentemente, la atracción entre cargas de signo opuesto y la repulsión entre cargas del mismo signo no es muchas veces el factor predominante en un medio acuoso.

Por ejemplo, consideremos la energía requerida para separar dos iones con carga igual +e y -e, situados a la distancia de 0,5 nm, para conseguir su alejamiento total. Si los iones estuvieran en el aire:

$$W = -U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 1} \cdot \frac{q_1 q_2}{r} = 9x109\ (Nm^2C^2)\frac{(1{,}60x10^{-19}C)^2}{0{,}5x10^{-9}\ m} = 4{,}608x10^{-19}\ J$$

En un medio acuoso el correspondiente trabajo es

$$W = -U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 80} \cdot \frac{q_1 q_2}{r} = 5{,}76x10^{-21}\ J \qquad 0{,}5x10^{-9}\ m$$

Comparando con la energía térmica disponible a 25 °C, $k_BT = 4{,}108x10^{-21}$ J, se ve que la separación es relativamente fácil para las cargas indicadas en solución acuosa. Además del efecto de la atracción electroistática, también interviene en la disolución de iones la solvatación, que reduce la fuerza de atracción de las cargas al separarlas por una capa de moléculas de agua.

## UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

***Molaridad (M);*** moles de soluto por litro de solución ($mol.L^{-1}$).
***Normalidad (N):*** equivalentes de soluto por litro de solución ($Eq.L^{-1}$).
***Formalidad (F***): peso fórmula del soluto por litro de solución. Está en desuso y no es SI.
***Fracción molar (x***): moles de soluto por moles totales de componentes de la solución (adimensional).
***Molalidad (m):*** moles de soluto por kilogramo de solvente ($mol.kg^{-1}$). Es preferible a la molaridad por ser independiente de la temperatura.

Notar que N = i,M, donde i es el número de equivalentes que hay en una molécula de soluto.

## ELECTROLITOS VERDADEROS Y POTENCIALES

***Electrolitos verdaderos o ionóforos*** son los que en estado puro están constituidos por iones, como cristales puramente iónicos tales como el NaCl (Figura 9-5).

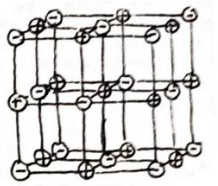
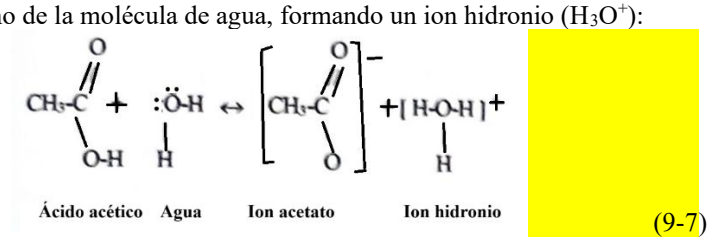


**Figura 9-5**: Estructura cristalina del cloruro de sodio.

El único efecto del solvente polar es usar las fuerzas ion-dipolo e ion-cuadrupolo para liberar los iones de los puntos que ocupan en la red, solvatarlos, y dispersarlos en la solución. Estos cristales iónicos son conocidos como "***electrolitos verdaderos***" o "***ionóforos***". Cuando se funde un electrolito verdadero puro, la red iónica queda desmantelada y el líquido iónico puro tiene una alta conductividad eléctrica.

Los ***electrolitos potenciales o ionógenos*** constituyen un gran número de sustancias como ácidos o bases orgánicas que tienen en estado puro muy baja conductividad eléctrica. Ello se debe a que las sustancias de este tipo, por el ejemplo el ácido acético, están formados por moléculas neutras, siendo los enlaces entre átomos de esas moléculas esencialmente no iónicos. Eso sucede en estado gaseoso, pero también en estado condensado (líquido o sólido) por lo que en estos estados sólo hay unos pocos iones. Evidentemente el ácido acético es no iónico, sin embargo, al disolverlo en agua se producen iones y la solución acuosa conduce la electricidad. Por ello se dice que el ácido acético es un electrolito, potencial o una sustancia "ionógena".

El proceso que ocurre es el siguiente: en una solución acuosa de ácido acético este se une a una de agua y en este proceso el hidrógeno del grupo -OH del ácido acético reacciona transfiriéndose al átomo de oxígeno de la molécula de agua, formando un ion hidronio ($H_3O^+$):




(9-7)

El resultado es la formación de un ion acetato y un ion hidronio o protón hidratado. Así, los electrolitos potenciales se disocian en iones por ***reacciones químicas*** con el solvente a diferencia de los electrolitos verdaderos que dan iones en solución acuosa por ***interacciones físicas*** entre los iones presentes en un cristal iónico y las moléculas de solvente.

La clasificación entre electrolitos verdaderos y potenciales es moderna, basada en la estructura del electrolito, en saber si en estado puro están formados por una red iónica o por moléculas neutras.

Históricamente, los electrolitos se dividieron en fuertes y débiles, siendo los débiles los que dan soluciones acuosas relativamente poco conductoras, mientras que los fuertes dan soluciones acuosas muy conductoras. La desventaja de esta clasificación radica en que cuando se elige otro solvente en lugar de agua, un electrolito fuerte en agua puede ser débil en otro solvente y viceversa. Por ejemplo, el NaCl en

agua tiene una conductividad equivalente de 106,7, comportándose como un electrolito fuerte, y el ácido acético tiene una conductividad equivalente de 4,7, comportándose como débil en el nmismo solvente. Ambas sustancias, disueltas en amoníaco líquido, tienen conductividades equivalentes de 284,0 y 216,6 respectivamente, comportándose ambos como fuertes. Para evitar tener que clasificar a un mismo electrolito como fuerte o débil según el solvente, es más conveniente clasificarlos en verdaderows o potenciales, independientemente del solvente.

## ÁCIDOS Y BASES

### *Autodisociación del agua*

La molécula de agua es covalente y en consecuencia mala conductora de la electricidad. Sin embargo, el agua químicamente pura presenta cierta conductividad eléctrica, porque presenta una pequeño autodisociación de la forma:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad (9\text{-}8)$$

Donde $H^+$ es el ion hidrógeno, protón o hidrogenión, y el $OH^-$ es el ion ***hidroxilo*** u ***oxhidrilo.*** Es decir, el agua es un electrolito potencial que reacciona consigo mismo disociándose parcialmente. En realidad, el ion $H^+$ no existe "desnudo" en solución, ya que su carga +e concentrada en el volumen muy pequeño (una esfera de radio aproximadamente $10^{-15}$ m = 1 f (Fermi), genera un campo eléctrico sumamente fuerte que atrae la carga negativa del dipolo del agua generando lo que se llama "***ion hidronio***" o "***protón hidratado***" $H_3O^+$:

$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ \qquad (9\text{-}9)$$

Cuya estructura es la de la **Figura 9-6**. A su vez el ion hidronio está hidratado o coordinado con tres moléculas de agua, una unida a cada hidrógeno (Figura 9-7). En la estructura del hidronio, los tres átomos de hidrógeno son indistinguibles entre sí.

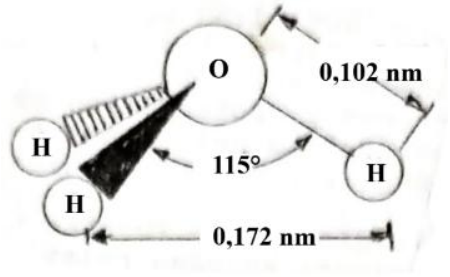



Figura 9-6: Estructura del ion hidronio.

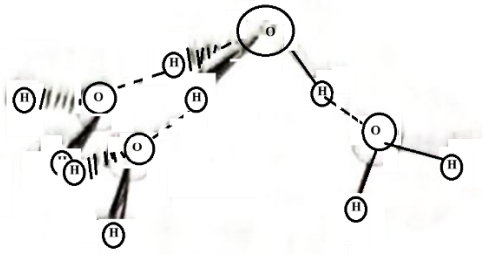


Figura 9-7: hidratación primaria del ion hidronio.

A 25 °C, la concentración de ion $H^+$ ($[H^+]$ =concentración molar) hidratado y la de $OH^-$ (también hidratado) son iguales y valen $10^{-7}$ M cada una. Una vez alcanzado el equilibrio se cumple el producto

$$K_w = a_{H^+}a_{OH^-} \qquad (9\text{-}10)$$

Es una constante, cuyo valor depende de la temperatura, llamada "***constante de autodisociación del agua***", cuyo valor a 25 °C es de $10^{-14}$ cuando las concentraciones se expresan en molaridad.

## ÁCIDOS Y BASES SEGÚN ARRHENIUS (1887)

La definición más antigua de la importantísima clase de electrolito llamados "ácidos" y "bases" o "álcalis" fue dada pr Arrhenius para soluciones acuosas: ***son ácidos las sustancias que al disociarse en agua producen iones hidrógeno, y bases las que producen iones hidrtoxilo***.

Ejemplo de ácidos:

$$HCl \leftrightarrow Cl^- + H^+$$

$HNO_3 \leftrightarrow NO_3^- + H^+$

$H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^- + H^+$

$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{=} + H^+$ (la primera ionización es más fuerte que la Segunda)

(Normalmente no se escribe en las ecuaciones químicas $H_3O^+$ sino $H^+$, dándose por sobreentendido que el protón está fuertemente hidratado). Ejemplo de bases:

$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaOH^+ + OH^-$

$CaOH^+ \leftrightarrow Ca^{+2} + OH^-$ (la primera ionización es más fuerte que la Segunda)

Los ácidos y bases al disolverse en agua pueden disociarse totalmente o casi totalmente. En algunos casos porque son electrolitos verdaderos (como el NaOH), en otros casos porque son electrolitos potenciales que reaccionan total o casi totalmente con el agua (caso del HCl). Todos ellos se conocen en agua como electrolitos fuertes. Otros son electrolitos potenciales que reaccionan parcialmente con el agua dando soluciones en que coexisten moléculas no disociadas con los iones resultantes de la disociación, conociéndose como electrolitos débiles. Por ejemplo, en una solución de hidróxido de amonio coexisten iones amonio ($NH_4^+$), oxhidrilo ($OH^-$) e hidróxido de amonio sin disociar ($NH_4OH$):

$NH_4OH \leftrightarrow (1 - \alpha)NH_4OH + \alpha NH_4^+ + \alpha OH^-$

Donde ***α es el grado de disociación***. Otro ejemplo es el ácido cianhíodrico:

$HCN \leftrightarrow (1 - \alpha)HCN + \alpha CN^- + \alpha H^+$

Como todos los equilibrios químicos, éstos están regidos por constantes de equilibrio, que en este caso se denominan constantes de acidez o de basicidad. Para un ácido, la ***constante de acidez*** se define para un ácido cualquiera HA como:

$HA \leftrightarrow A^- + H^+$ (9-11)

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{HA}} \qquad (9\text{-}12)$$

donde $a_{A^-}$, $a_{H^+}$ y $a_{HA}$ son las actividades de las respectivas especies en el equilibrio, $K_a$ es una función de la temperatura y se suelen tabular a 26 °C. cuanto más pequeño sea $K_a$ más débil es el ácido. En la Tabla 9-I se dan algunos valores de constantes de acidez.

Cuando un ácido tiene más de un protón disociable, la segunda ionización es mucho más débil que la primera, debido a la dificultad de alejar una carga positiva de un ion con más de una carga negativa, como p.ej., el ácido sulfhídrico:

$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$ $K_{a1} = 9{,}1 \times 10^{-3}$

$HS^- \leftrightarrow S^{=} + H^+$ $K_{a2} = 1{,}1 \times 10^{-12}$

La disociación de las bases débiles está caracterizada por una ***constante de basicidad***:

$BOH \leftrightarrow B^+ + OH^-$ (9-13)

$$K_b = \frac{a_{B^+} a_{OH^-}}{a_{BOH}} \qquad (9\text{-}14)$$

Al igual que con los ácidos, las bases son más débiles cuanto menor es $K_b$, y cuando hay más de on $OH^-$ disociable en la base, la segunda ionización es más débil que la primera. La Tabla 9-II muestra algunas constantes de basicidad.

## DEFINICIÓN DE ÁCIDOS Y BASES VSEGÚN BRØNSTED Y LOWRY

La definición se Arrhenius está limitada a soluciones acuosas. Brønsted y Lowry en 1923 dieron una definición mucho más general, postulando que toda disociación de un ácido o una base es en realidad una reacción de transferencia de protones. Postularon que "***cualquier sustancia que pueda proporcionar***

***protones a otra es un ácido, y cualquier sustancia que sea capaz de aceptar un protón de otra es una base.***"

Tabla 9-I
**Constantes de acidez de algunos ácidos**

| Nombre | fórmula | $K_a$ a 25 °C | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| | (concentraciones molares) | | |
| difenilamonio | φ-$NH_2^+$-φ | 0,144 | 0,84 |
| oxálico | $(COOH)_2$ | $5{,}02\times10^{-2}$ | 1,30 |
| fosfórico | $H_3PO_4$ | $7{,}3\times10^{-3}$ | 2,14 |
| malónico | $CH_2(COOH)_2$ | $1{,}5\times10^{-3}$ | 2,82 |
| monocloroacético | $ClCH_2$-COOH | $1{,}3\times10^{-3}$ | 2,88 |
| ftálico | $C_6H_4(COOH)_2$ | $1{,}3\times10^{-3}$ | 2,89 |
| nitroso | $HNO_2$ | $5{,}1\times10^{-4}$ | 3,29 |
| fluorhídrico | HF | $3{,}53\times10^{-4}$ | 3,45 |
| fórmico | HCOOH | $1{,}8\times10^{-4}$ | 3,75 |
| láctico | $CH_3$-CHOH-COOH | $1{,}4\times10^{-4}$ | 3,85 |
| succínico | $(CH_2COOH)_2$ | $6{,}3\times10^{-5}$ | 4,19 |
| benzoico | φ-COOH | $6{,}2\times10^{-5}$ | 4,21 |
| oxalato ácido | $^-$OOC-COOH | $5{,}18\times10^{-5}$ | 4,29 |
| ión anilonio | φ-$NH_3^+$ | $2{,}5\times10^{-5}$ | 4,60 |
| fenilacético | φ-$CH_2$-COOH | $4{,}90\times10^{-5}$ | 4,31 |
| acético | $CH_3$-COOH | $1{,}8\times10^{-5}$ | 4,75 |
| butírico | $CH_3(CH_2)_2COOH$ | $1{,}5\times10^{-5}$ | 4,82 |
| ión piridinio | $C_5H_5NH^+$ | $6{,}6\times10^{-6}$ | 5,18 |
| ftalato ácido | $C_6H_4COOHCOO^-$ | $3{,}9\times10^{-6}$ | 5,41 |
| carbónico | $H_2CO_3$ | $4{,}5\times10^{-7}$ | 6,35 |
| sulfhídrico | $H_2S$ | $1\times10^{-7}$ | 7,00 |
| monofosfato | $H_2PO_4^-$ | $6{,}3\times10^{-8}$ | 7,20 |
| bórico | $H_3BO_3$ | $5{,}8\times10^{-10}$ | 9,24 |
| ión amonio | $NH_4^+$ | $5{,}6\times10^{-10}$ | 9,25 |
| cianhídrico | HCN | $4{,}9\times10^{-10}$ | 9,32 |
| ión trimetilamonio | $(CH_3)_3NH^+$ | $1{,}2\times10^{-10}$ | 9,91 |
| fenol | φ-OH | $1{,}0\times10^{-11}$ | 10,00 |
| bicarbonato | $HCO_3^-$ | $4{,}7\times10^{-11}$ | 10,33 |
| ión metilamonio | $CH_3$-$NH_3^+$ | $2{,}5\times10^{-11}$ | 10,60 |
| dimetilamonio | $(CH_3)_2NH_2^+$ | $1{,}34\times10^{-11}$ | 10,87 |
| bifosfato | $HPO_4^=$ | $4{,}0\times10^{-13}$ | 12,40 |
| bisulfuro | $HS^-$ | $1{,}2\times10^{-13}$ | 12,92 |

φ- = $C_6H_5$-

Tabla 9-II
Algunas constantes de basicidad
(concentraciones molares)

| Nombre | Fórmula | $K_b$ a 25 °C |
|---|---|---|
| Hidróxido de amonio | $NH_4OH$ | $1{,}79\times10^{-5}$ |
| Hidróxido de calcio | $Ca(OH)_2$ | $4\times10^{-2}$ ($K_{b1}$) |
| | | $3{,}79\times10^{-3}$ ($K_{b2}$) |

Entonces un ácido es un ***donor*** de protones y una base, un ***aceptor*** de protones.

Así, en el caso de la disociación del ácido clorhídrico en agua:

$$HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

En este caso, el ácido que puede ceder un protón al agua es el HCl, y el agua actúa como una base. El ion $Cl^-$ es la ***base conjugada*** del ácido HCl, ya que podría tomar un $H^+$ del agua para regenerar el HCl. El ion hidronio $H_3O^+$ es el ***ácido conjugado*** de la base $H_2O$, ya que puede ceder su $H^+$.

En toda reacción ácido-base del tipo:

$$HA \leftrightarrow A^- + H^+ \qquad (9\text{-}15)$$

las especies HA y $A^-$ forman un par ácido-base conjugada, ya que $A^-$ puede reaccionar con agua tomando un protón de ella en la forma:

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^- \qquad (9\text{-}16)$$

El ácido HA tiene una constante de acidez $K_a$:

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{HA}} \qquad (9\text{-}17)$$

y la base conjugada tiene una constante de basicidad $K_b$:

$$K_b = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} \qquad (9\text{-}18)$$

Multiplicando ambas constantes:

$$K_a K_b = \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{HA}} \cdot \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} = a_{H^+} a_{OH^-} = K_w \qquad (9\text{-}19)$$

Es decir, la relación entre la constante de acidez y la de basicidad de la base conjugada de un ácido débil es la constante de autodisociación del agua:

$$K_a K_b = K_w \qquad (9\text{-}20)$$

Una base es capaz de tomar un protón del agua:

$$B + H_2O \leftrightarrow HB^+ + OH^- \qquad (9\text{-}21)$$

Actuando el agua como un ácido su base conjugada es el ion $OH^-$, por ejemplo:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Donde el amoníaco es la base y el ion amonio es el ácido conjugado. Nuevamente es válido que $K_a K_b = K_w$.

Las sustancias como el agua que según las circunstancias pueden actuar como ácidos o como bases se denominan "***anfolitos***" o "***anfóteros***".

## LA CONSTANTE DE ACIDEZ DEL AGUA

En la reacción ácido-base:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \qquad (9\text{-}22)$$

La constante de equilibrio de acidez tendrá la forma:

$$K_a = \frac{a_{H3O^+} a_{OH^-}}{a_{H2O}^2} \qquad (9\text{-}23)$$

Tomando al agua como solvente se puede eliminar una de sus actividades, de modo que queda la otra como representación del agua como reactivo (ácido) disuelto en agua:

$$K_a = \frac{a_{H3O^+} a_{OH^-}}{a_{H2O}} \qquad (9\text{-}24)$$

Y sustituyendo la actividad del agua por su concentración, ya que por tratarse de una especie no disociada se la puede suponer aproximadamente ideal. La concentración del agua en moles por litro es de 55,55 $mol.L^{-1}$:

$$K_a = \frac{a_{H3O^+} a_{OH^-}}{55{,}55} = \frac{Kw}{55{,}55} = 1{,}8 \times 10^{-16} \qquad (9\text{-}25)$$

La constante de basicidad del agua es:

$K_b = K_w/K_a = 55{,}55$ (9-26)

Que corresponde va la reacción:

$$H_3O^+ + H_2O \leftrightarrow H_2O + H_3O^+ \quad (9\text{-}27)$$

Es decir, la constante de basicidad del agua es la constante de acidez del ion hidronio.

Al comparar con otros ácidos y bases, se ve que cualquier ácido cuya constante de acidez sea mayor que la del agua, es más fuerte que esta. Será más fuerte que el ion hidronio y le pasará sus protones al agua en la reacción:

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

y la acidez de la solución se deberá exclusivamente al ion hidronio. Todos los ácidos en esas condiciones estarán "*completamente disociados*", es decir, efectuarán en forma completa la reacción anterior. El $H_3O^+$ ejercerá un ***poder nivelador de la acidez de los diversos "ácidos fuertes"***. Por eso, una solución 0,1 M de HCl tiene la misma acidez que una solución 0,1 M de ácido perclórico ($HClO_4$), que es un ácido mucho más fuerte, como puede comprobarse realizando las mediciones en soluciones no acuosas.

## CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES HIDRÓGENO Y OXHIDRILO

En una solución de un ácido puro se establece el equilibrio:

$$HA \leftrightarrow A^- + H^+ \quad (9\text{-}28)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Concentración inicial | c | 0 | 0 |
| Concentración en el equilibrio | c-x | x | x |

Supóngase que en el instante inicial no hay disociación. La concentración inicial de HA es c. Luego se establece el equilibrio, con lo que una porción x de ácido se disocia. La relación de concentraciones (tomando concentraciones como aproximadamente iguales a las actividades) es la de la ecuación:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{c - x} \quad (9\text{-}29)$$

$$\text{i.e.: } x^2 + K_a x - cK_a = 0 \rightarrow x = \frac{-K_a \pm (K_a^2 + 4cK_a)^{1/2}}{2} \quad (9\text{-}30)$$

$$\therefore\ [H+] = x \cong (cK_a)^{1/2} \quad (9\text{-}31)$$

Debido a que, al tratarse de un ácido débil, $K_a$ es pequeño y $K_a^2$ menor aún se pueden despreciar en primera aproximación. Además, de Ka es del orden de $10^{-5}$ o menos, c-x ≅ c con lo que también se cumpliría la ecuación (9-31). Para constantes mayores hay que resolver la cuadrática completa (9-30)

La concentración de oxhidrilo se puede calcular porque simultáneamente se cumple la autodisociación del agua:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (9\text{-}32)$$

Si se trata de una base débil:

$$[OH^-] \cong (cK_b)^{1/2} \quad (9\text{-}33)$$

## NEUTRALIZACIÓN

La reacción de un ácido con una base para dar una sal es en realidad una reacción entre iones $H^+$ y $OH^-$ para dar agua:

$$HA + BOH \leftrightarrow A^- + H^+ + B^+ + OH^- \leftrightarrow A^- + B^+ + H_2O \quad (9\text{-}34)$$

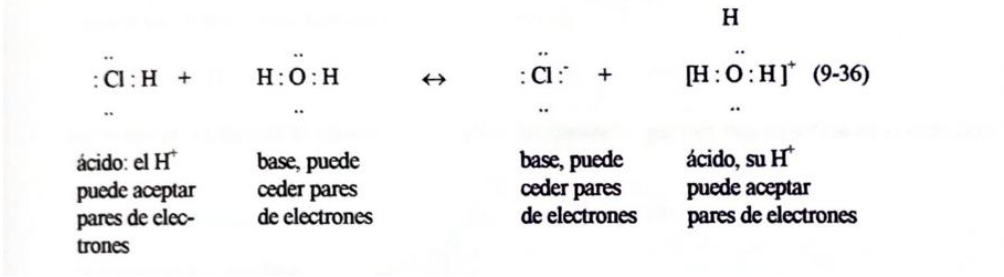
Puesto que la sal está totalmente disociada, $A^-$ y $B^+$ son a la vez reactivos y productos de la reacción, por lo que pueden ser eliminados de la ecuación, que queda como única reacción de neutralización:

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O \quad (9\text{-}35)$$

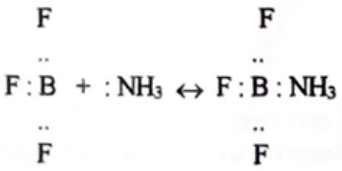
Una prueba de esto es que cuidadosas mediciones del calor que se desprende al neutralizar distintos ácidos fuertes con bases fuertes da siempre el mismo valor: $\Delta H_{neutralización} = -56{,}26$ kJ/ mol de agua formada.

## DEFINICIÓN DE ÁCIDOS Y BASES SEGÚN LEWIS

Esta es una definición más general que la de Brønsted y Lowry. En la teoría de Lewis, ***un ácido se define como un aceptor de pares de electrones y una base como un dador de pares de electrones***, por lo que esa teoría vincula las reacciones ácido-base con los enlaces coordinados, por ejemplo:




La principal ventaja de la teoría de Lewis es que permite incluir sistemas de solventes y de reactivos que no contengan hidrógeno dentro del concepto de reacción ácido-base, por ejemplo:




## POTENCIAL DE HIDRÓGENO pH

El pH se define como:

$$pH = - \log a_{H+} = \log (1/a_{H+}) \qquad (9\text{-}37)$$

En agua pura o en soluciones acuosas que no contengan ácidos o bases, la concentración de iones $H^+$ y $OH^-$ son los provenientes de la autodisociación del agua, i.e., $[H^+] = [OH^-] = a_{H+} = a_{OH-} = 10^{-7}$ M a 25 °C, por lo que:

$$pH = - \log 10^{-7} = 7 \qquad (9\text{-}38)$$

definiéndose una solución neutra (ni ácida ni básica) por su pH = 7. En soluciones de ácidos $[H^+]$ proviene de la autodisociación del agua y de la disociación del ácido. Esta última es mucho mayor que la primera por lo que se la considera exclusivamente (salvo que el ácido sea extremadamente débil). Así, una solución 0,1 M de HCl tiene $[H^+] = 0,1$ debido a la disociación del HCl, mientras que la concentración de los protones provenuientes de la autodisociación del agua es diez millones de veces menor. Por ello para esa solución es pH = -log 0,1 = 1 (si se desprecia la corrección por actividad). En realidad habría que calcular $\gamma_{H+}$ a partir de la fuerza iónica de la solución e incluirlo en la (9-37) para obtener el verdadero valor del pH.

Se definen como ácidas todas las soluciones acuosas cuyo, pH sea menor que 7, y como básicas aquellas cuyo pH sea mayor que 7. En las soluciones en que hay una base disuelta, por las mismas razones ya expuestas, la concentración de $OH^-$ es debida a la disociación de la base. Se define como potencial de $OH^-$ a:

$$pOH = - \log a_{OH-} \qquad (9\text{-}39)$$

y en soluciones acuosas se cumple que:

$$pH + pOH = pK_w = 14 \text{ a } 25\ ^\circ C \qquad (9\text{-}40)$$

## HIDRÓLISIS

Cuando se disuelve una sal de un ácido débil con una base fuerte (por ejemplo, acetato de sodio), esta se disocia totalmente, puesto que es un electrolito verdadero:

$$NaA \leftrightarrow A^- + Na^+ \qquad (9\text{-}41)$$

Se tiene entonces una solución de una base débil ($A^-$, base conjugada del ácido HA, por ejemplo ion acetato) y se produce la reacción con el ácido agua, llamada ***reacción de hidrólisis***:

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^- \qquad (9\text{-}42)$$

Por lo que la reacción de la solución será alcalina. La constante que rige este equilibrio es la constante de hidrólisis $K_{hid}$:

$$K_{hid} = a_{HA}a_{OH^-}/a_{A^-} \qquad (9\text{-}43)$$

y multiplicando y dividiendo por $a_{H^+}$:

$$K_{hid} = \frac{a_{HA}a_{OH^-}a_{H^+}}{a_A a_{H^+}} = \frac{K_w}{K_a} = K_b \qquad (9\text{-}44)$$

## CURVA DE TITULACIÓN

Cuando se va agregando ácido a una solución de una base y se va determinando la concentración de la base remanente (no neutralizada aún), se está realizando una titulación o valoración. Lo mismo se tiene si se agrega una base a una solución de ácido.

Tomamos como ejemplo la titulación de un ácido débil con una base fuerte. Esta última se va agregando al ácido poco a poco. Antes de iniciar la titulación, se tiene un ácido débil solo en la solución acuosa y el pH será el dado por la disociación del ácido. Una vez que se agregó algo de base, parte del ácido se neutralizó. Se sigue aplicando la constante de acidez:

$$K_a = a_{A^-}a_{H^+}/a_{HA} \qquad (9\text{-}45)$$

Pero ahora $a_{H^+} \neq a_{A^-}$, ya que parte del anión proviene de la sal formada. Sin embargop, se sigue cumpliendo que.

$$a_{H^+} = K_a a_{HA}/a_{A^-} \qquad (9\text{-}46)$$

Tomando logaritmos:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log K_a - \log a_{HA} + \log a_{A^-} \approx pK_a + \log [A^-]/[HA] \qquad (9\text{-}47)$$

Esta reacción da el pH en una solución en la cual hay simultáneamente ácido débil y una sal del mismo ácido débil. Se supone que $[A^-]$ proviene aproximadamente de la disociación de la sal, y que [HA] es aproximadamente la concentración del ácido remanente $[HA] = c_0 - [A^-]$, donde $c_0$ es la concentración inicial del ácido.

Análogamente, si se está titulando una base débil con un ácido fuerte:

$$pH = pK_a + \log a_B/a_{HB^+} \qquad (9\text{-}48)$$

o

$$pOH = pK_b + \log a_B/a_{HB^+} \qquad (9\text{-}49)$$

Cualquiera de estas ecuaciones (9-47) y (9-49) se conocen como ***ecuaciones de Henderson-Hasselbach***.

En el ***punto de equivalencia***, es decir, cuando no hay ni ácido ni base libres, el pH está dado por la hidrólisis de la sal formada, mientras que una vez sobrepasado el punto de equivalencia el pH o el pOH estarán determinados por el exceso de ácido o base fuerte agregados. Al graficar el pH vs. la cantidad de titulante agregado se obtienen curvas del tipo de las **Figuras 9-8 y 9-9.**

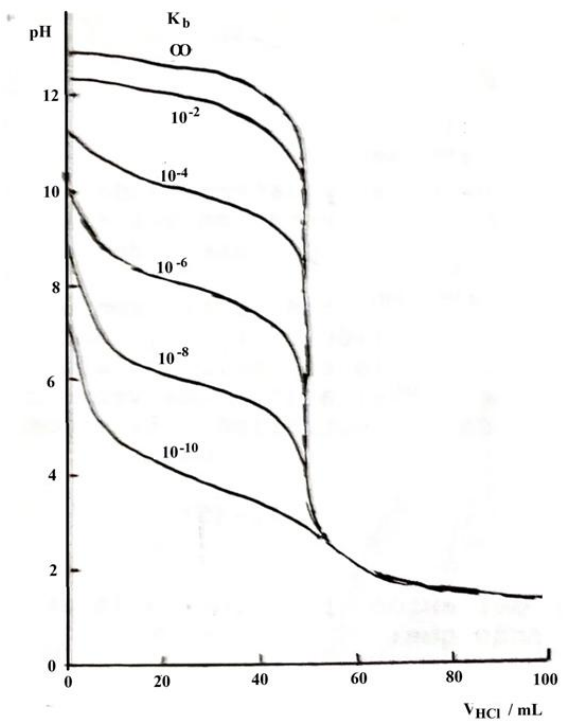



**Figura 9-8**: curvas de titulación de una base débil con un ácido fuerte. Volumen de solución de HCl 0,1 M agregado a 50 mL de solución 0,1 M de base débil con la $K_b$ indicada.

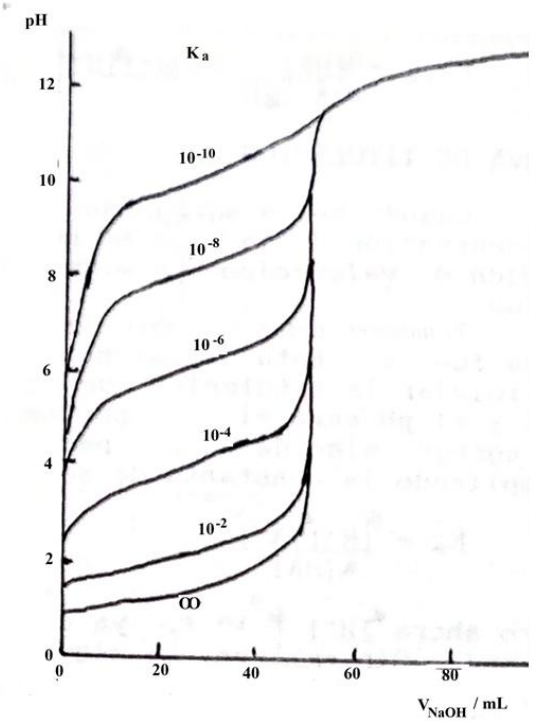



**Figura 9-9:** curvas de titulación de un ácido débil con una base fuerte. Volumen de solución de NaOH 0,1 M agregado a 50 mL de solución 0,1 M de ácido débil con la $K_a$ indicada.

## SOLUCIONES REGULADORAS

Puede observarse en las curvas de titulación precedentes que hay una zona de éstas alrededor de la mitad de la titulación en la que el agregado de pequeñas cantidades de ácido o base producen poca variación del pH. Esas soluciones tienen cierta capacidad para resistirse al cambio de pH y son muy importantes en biología. Se denominan "***soluciones reguladoras***", "***soluciones tampón***" o "***soluciones buffer***". Su capacidad de resistencia al cambio de pH se denomina "***valor regulador***" o "***índice regulador***", β, y se defina como ***la cantidad de ácido o base que debe añadirse por litro de solución buffer para producir una variación del pH de una unidad***.

En la deducción se usaron concentraciones en lugar de actividades por sencillez, pero deberá tenerse en cuenta la corrección por no idealidad en un caso práctico. Supóngase que la solución consiste en un ácido HA de concentración $C_a$ y una sal NaA de concentración $C_s$. El pH y el valor de $[H^+]$ dependen de la concentración de $A^-$ y HA en función de la relación:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA] \qquad (9\text{-}50)$$

Inicialmente $[A^-] = C_s$ y $[HA] = C_a$, pero, esta relación no se mantiene cuando se agrega un ácido o una base. Si el volumen de la solución no varía mucho (es decir, el volumen de ácido o base agregado es pequeño), es válida la relación:

$$[A^-] + [HA] = C_s + C_a \rightarrow [HA] = C_a + C_s - [A^-] \qquad (9\text{-}51)$$

Y sustituyendo en la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{\{(C_a + C_s) - [A^-]\}} \qquad (9\text{-}52)$$

De donde:

$$[A^-] = \frac{(C_a + C_s)K_a}{[H^+] + K_a} \qquad (9\text{-}53)$$

Al agregar una base a la solución reguladora se produce un aumento de [A-] por la reacción:

$$HA + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O \qquad (9\text{-}54)$$

Consecuentemente el índice de regulación β puede definirse como:

$$\beta = \frac{d[OH^-]}{dpH} = \frac{d[A^-].d[H^+]}{dpH\ d[H^+]} = \frac{d[A^-].[d[H^+]}{d[H^+]\ dpH} \qquad (9\text{-}55)$$

Pero

$$\frac{d[A^-]}{d[H+]} = -\frac{(C_a + C_s)K_a}{([H^+] + K_a)^2} \qquad (9\text{-}56)$$

y

$$\frac{dpH}{d[H^+]} = -\frac{d \ln [H^+]}{2{,}303 d[H^+]} = -\frac{1}{2{,}303[H^+]} \qquad (9\text{-}57)$$

por lo que

$$\frac{d[H^+]}{dpH} = -2{,}303[H^+] \qquad (9\text{-}58)$$

$$\beta = 2{,}303\frac{(C_a + C_s)[H^+]K_a}{([H^+[ + K_a)^2} \qquad (9\text{-}59)$$

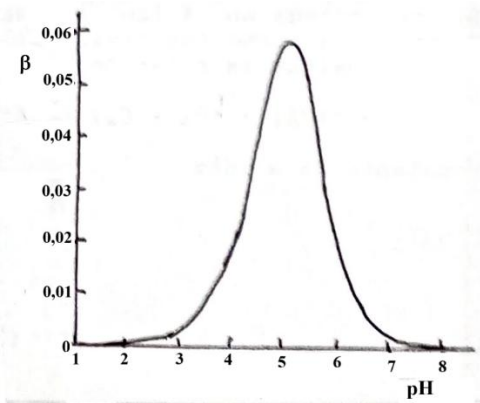
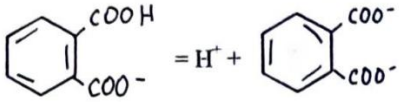
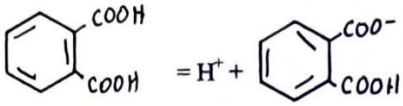



**Figura 9-10**: índice de regulación de una solución 0,1 M de ácido acético y 0,1 M de acetato de sodio a 25 °C.

Puede observarse que a mayor concentración de sal y ácido, mayor es el índice de regulación. El máximo de β es cuando $[H^+] = K_a$, o sea, cuando $pH = pK_a$, que corresponde a $C_s = C_a$. En la **Figura 9-10** se ve el índice de regulación de una solución buffer de 0,1 M de ácido acético y 0,1 M de acetato de sodio, con $pK_a = 5$, comprobándose que la solución reguladora es realmente efectiva para una variación de pH de ± 1 con respecto al $pK_a$.

Con distintos ácidos y bases se pueden fabricar soluciones reguladoras de cualquier pH como por ejemplo las de la **Tabla 9-III**.

Tabla 9-III
Ejemplos de soluciones reguladoras

| Reactivos | Equilibrio de regulación | pH |
|---|---|---|
| ácido bórico + NaOH | $H_3BO_3 = H^+ + H_2BO_3^-$ | 9,2 |
| Fosfato monopotásico + NaOH | $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{=}$ | 7,2 |
| Ftalato ácido de potasio + NaOH |  | 5,4 |
| Acido acético + acetato de sodio | $CH_3\text{-}COOH = H^+ + CH_3\text{-}COO^-$ | 4,8 |
| Ftalato ácido de potasio + HCl |  | 2,9 |

## ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Las distintas disociaciones de los ácidos polipróticos pueden tratarse independientemente unas de otras, si las distintas constantes de acidez difieren en al menos un factor de $10^3$. Así, para el ácido ortofosfórico:

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 2,2$$

$$H_2PO_4^- = HPO_4^{-2} + H^+ \qquad pK_{a2} = 7,2$$

$$HPO_4^{=} = PO_4^{-3} + H^+ \qquad pK_{a3} = 12,3$$

Cada titulación se puede tratar independientemente como puede verse en la **Figura 9-11**. Trabajajndo con concentraciones en lugar de actividades, en la zona (a) en que ocurre la titulación de la primera ionización, con la ecuación:

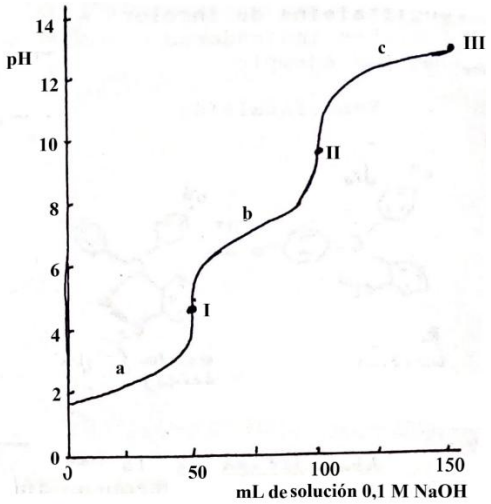



**Figura 9-11**: curva de titulación de 50 mL de solución de $H_3PO_4$ 0,1 M con solución de NaOH 0,1 M.

$$pH = 2,2 + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

En el punto I se tiene el primer punto de equivalencia. En la zona (b) se titula al segundo protón del ácido:

$$pH = 7{,}2 + \log \frac{[HPO_4^{=}]}{[H_2PO_4^{-}]}$$

Y el segundo punto de equivalencia es el II. En la zona (c):

$$pH = 12{,}3 + \log \frac{[PO_4^{-3}]}{[HPO_4^{=}]}$$

Siendo el tyercerf punto de equivalencia el III.

## INDICADORES ÁCIDO – BASE

Los indicadores ácido-base son sustancias que cambian de color según el pH. Son ácidos o bases débiles que responden a la reacción:

$$HIn \leftrightarrow In^- + H^+ \qquad (9\text{-}60)$$

o

$$In + H^+ \leftrightarrow Hin^+ \qquad (9\text{-}61)$$

Con las constantes del indicador:

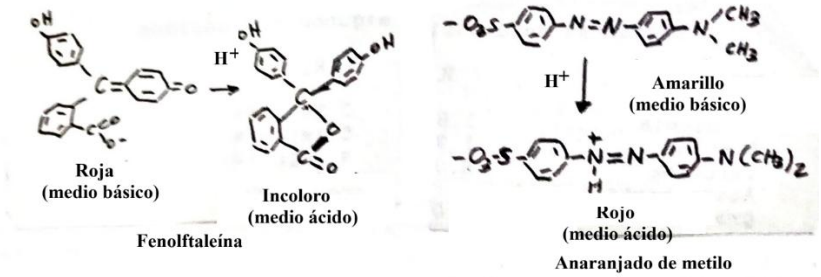
$$K_{HIn} = \frac{a_{In}a_{H+}}{a_{HIn}} \quad o \quad K_{In} = \frac{a_{HIn+}}{a_{In}a_{H+}} \qquad (9\text{-}62)$$

En muchos casos la forma protonada (Hin o $Hin^+$) tiene un color diferente que la no protonada (In o $In^-$). A su vez, la cantidad de una u otra forma está dada por la ecuación extraída de $K_{In}$:

$$pH = pK_{In} + \log a_{In}/a_{Hin} \qquad (9\text{-}63)$$

Es decir, la actividad de las formas protonada Hin y desprotonada In depende del pH y del $pK_{In}$, por eso las soluciones cambian de color ("***viran***") a distintos valores de pH según si $K_{In}$. Por ejemplo, la timolsulfonftaleína es rosa a pH debajo de 2 y amarilla a pH > 2. La alizarina vira de amarilla a pH < 7 a rojo a pH > 7, y la fenolftaleína de incolora a pH < 8 a rojo a pH > 8.

Los indicadores cambian de estructura química al protonarse, por ejemplo:




Al modificarse la estructura se modifican los niveles de energía de los electrones en el sistema de dobles enlaces conjugados de modo que para exitarse necesitan fotones de energía distinta en un medio ácido que en uno básico.

Conociendo la constante de equilibrio de disociación del ácido o la base que se está titulando se puede determinar el pH del punto de equivalencia y consecuentemente elegir el indicador apropiado, que vire (cambie de color) en el punto de equivalencias o cerca de él.

## ANFOLITOS

Los anfolitos o anfóteros son electrolitos con funciones ácidas y básicas. Pueden representarse en general como HROH. Su disociación puede tener lugar de tres maneras posibles:

1) $HROH \leftrightarrow HR^+ + OH^-$
2) $HROH \leftrightarrow {}^-ROH + H^+$ (9-64)
3) $HROH \leftrightarrow H^+ + OH^- + {}^-R^+$

El ion $^{-}R^{+}$ se denmomina "***ion hermafrodita***" o "***Zwitterion***" y tiene propiedades de dipolo eléctrico. En biología los anfólitos más importantes son los aminoácidos y sus derivados los péptidos y las proteínas. Generalmente poseen dos constantes de disociación:

$$K'_a = \frac{[\bar{R}OH][H^+]}{[HROH]} \qquad (9\text{-}65)$$

$$K''_b = \frac{[HR^+][OH^-]}{[HROH]} \qquad (9\text{-}66)$$

Según actúen como ácidos o como bases, respectivamente. Los superíndices ' y " indican que las constantes se refieren a dos grupos distintos. Si a una solucuión de anfólito se agrega un ácido crece $[H^+]$ y disminuye $[^{-}ROH]$ a favor de [HROH] retrogradando la disociación como ácido del anfólito. Si se agrega base se retrograda la disociación como base. Es decir, en una solución ácida los anfolitos se comportan como bases y en una básica se comportan como ácidos.

Tabla 9-IV

Constantes de disociaciónde algunos aminoácidos

| Aminoácido | $K_a$ | $K_b$ |
|---|---|---|
| Glicocola | $1{,}8\times10^{-10}$ | $2{,}7\times10^{-12}$ |
| Alanina | $1{,}9\times10^{-10}$ | $5{,}1\times10^{-12}$ |
| Tirosina | $4{,}0\times10^{-9}$ | $4{,}1\times10^{-12}$ |
| Ácido aspártico 1° grado | $2{,}0\times10^{-11}$ | $4{,}0\times10^{-5}$ |
| Ídem 2° grado | $1{,}3\times10^{-12}$ | |
| Lisina 1° grado | $2{,}0\times10^{-11}$ | $4{,}0\times10^{-5}$ |
| Lisina 2° grado | | $1{,}3\times10^{-12}$ |

## PUNTO ISOELÉCTRICO

El grado de disociación no tiene el mismo valor para las dos funciones químicas ácida y básica, por lo que la solución de un anfolito no tiene por qué ser neutra. Para la glicocola, alanina y tirosina $K_a > K_b$, y sus soluciones en agua serán ácidas. El ácido aspártico con dos radicales ácidos, es un ácido bastante fuerte. La lisina tiene dos grupos amino y en ella $K_a < K_b$, por lo que sus soluciones son básicas. Que un anfolito se comporte como ácido o como base depende del pH del medio, habrá por consiguiente un determinado pH en el que el anfolito tiene el mismo número de cargas negativas como positivas y en el que los iones estén en cantidades mínimas. Es decir, hay un pH en el cual el electrolito está menos disociado, pH llamado "***punto isoeléctrico***". Teniendo en cuenta que en el punto isoeléctrico $[^{-}ROH] = [HR^+]$:

$$[^{-}ROH] = \frac{K'_a[HROH]}{[H^+]} = [HR^+] = \frac{K''_b[HROH]}{[OH^-]} \qquad (9\text{-}67)$$

Cumpliéndose además que

$K_w = [H^+][OH^-] \rightarrow [OH^-] = K_w/[H^+]$ y reemplazando

$$\frac{K'_a}{[H^+]} = \frac{K''_b[H^+]}{K_w} \rightarrow [H^+]^2 = \frac{K'_aK_w}{K''_b} \rightarrow [H^+] = \left[\frac{K'_aK_w}{K''_b}\right]^{1/2} \qquad (9\text{-}68)$$

De donde

$$PI = -\log [H^+] = 0{,}5(pK'_a + pK_w - pK''_b) \qquad (9\text{-}69)$$

Pero

$$pK''_a = pK_w - pK''_b \qquad (9\text{-}70)$$

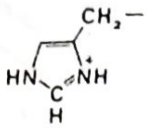
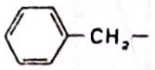
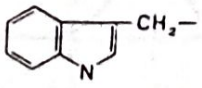
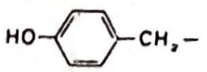
por lo que

$$PI = 0{,}5(pK'_a + pK''_a) \qquad (9\text{-}71)$$

Los anfolitos se comportan como bases a pH inferior al PI, y como ácidos a pH > PI.
La **Tabla 9-V** muestra datos de los aminoácidos incluyendo su PI.

Tabla 9-V
Datos de ionización de aminoácidos.

Aminoácidos Aislados de las Proteínas* $R-\underset{\displaystyle NH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

| Nombre | R | $pK_a'$ —COOH | $pK_a'$ —$\overset{+}{N}H_3$ | $pK_a'$ R | pI | Abreviatura |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alanina | $CH_3-$ | 2.35 | 9.69 | | 6.02 | Ala |
| Arginina | $H_2N-\overset{\displaystyle \overset{+}{N}H_2}{\overset{\|\|}{C}}-NH-$ | 2.17 | 9.04 | 12.48 | 10.76 | Arg |
| Asparagina | $H_2N-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_2-$ | 2.02 | 8.8 | | 5.41 | Asn |
| Acido aspártico | $HOOC-CH_2-$ | 2.09 | 9.82 | 3.86 | 2.98 | Asp |
| Cisteína | $HS-CH_2-$ | 1.71 | 8.9 | 8.5 | 5.02 | Cis |
| Cistina | $S-CH_2-$ / $S-CH_2-$ | 1.65 / 2.26 | 7.86 / 9.85 | | 5.06 | Cis — Cis |
| Glicina | $H-$ | 2.34 | 9.60 | | 5.97 | Gli |
| Acido glutámico | $HOOC-CH_2-CH_2-$ | 2.19 | 9.67 | 4.25 | 3.22 | Glu |
| Glutamina | $H_2N-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_2-CH_2-$ | 2.17 | 9.13 | | 5.70 | Gln |
| Histidina |  | 1.82 | 9.17 | 6.00 | 7.59 | His |
| Isoleucina | $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3-CH_2}{\overset{}{CH}}-$ | 2.36 | 9.68 | | 6.02 | Ile |
| Leucina | $\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_2-$ | 2.36 | 9.60 | | 5.98 | Leu |
| Lisina | $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_3CH_2-$ | 2.18 | 8.95 | 10.53 | 9.74 | Lis |
| Metionina | $CH_3S-CH_2-CH_2-$ | 2.28 | 9.21 | | 5.75 | Met |
| Fenilalanina |  | 1.83 | 9.13 | | 5.48 | Fen |
| Serina | $HO-CH_2-$ | 2.21 | 9.15 | | 5.68 | Ser |
| Treonina | $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{}{CH}}-$ | 2.09 | 9.10 | | 5.60 | Tre |
| Triptófano |  | 2.38 | 9.39 | | 5.88 | Tri |
| Tirosina |  | 2.20 | 9.11 | 10.07 | 5.67 | Tir |
| Valina | $\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-$ | 2.32 | 9.62 | | 5.97 | Val |

## LAS PROTEÍNAS COMO ANFOLITOS

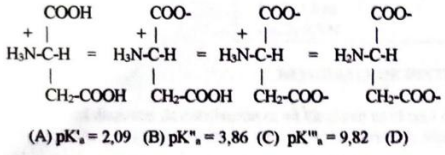
Las proteínas tienen grupos ácidos y básicos. Las más importantes de los animales pertenecen, como las principales proteínas de la sangre, las albúminas y globulinas. Como la reacción del medio orgánico es por lo general alcalina, las proteínas se comportan como ácidos, encontrándose como proteinatos de sodio o potasio. Sin embargo, en los líquidos tisulares puede producirse la disociación como cationes, por lo que se pueden combinar con ácido carbónico en los tejidos. Las curvas de titulación de las proteínas son diferentes de las de los sistemas tampones ordinarios. La disociación de los grupos ácidos y básicos no es simultánea para todas ellas, de manera que la solución acuosa de proteínas equivale a una mezcla de varios electrolitos más o menos disociados. Si bien el considerar a las proteínas como anfolitos explica su comportamiento en solución acuosa, esto también se explica bien teniendo en cuenta que las soluciones proteicas son de carácter coloidal y que a las soluciones coloidales no siempre se puede aplicar la ley de acción de masas. La **Tabla 9-VI** proporciona el, PI de algunas proteínas comunes.

Tabla 9-VI
Punto isoeéctrico de algunas proteínas

| Proteína | PI |
|---|---|
| Caseína | 4,62 |
| Seroalbúmina | 4,64 |
| Seroglobulina | 4,8-6,4 |
| Fibrinógeno | 5,4 |
| Gelatina | 4,7 |
| Hemoglobina | 6,74 |
| Oxihemoglobina | 6,6 |

## ANFÓTEROS CON VARIOS GRUPOS ÁCIDOS O BÁSICOS

Varios aminoácidos (y las proteínas en general) tiene más de dos grupos funcionales ácidos y básicos, por ejemplo, el ácido aspártico, cuyas disociaciones son:

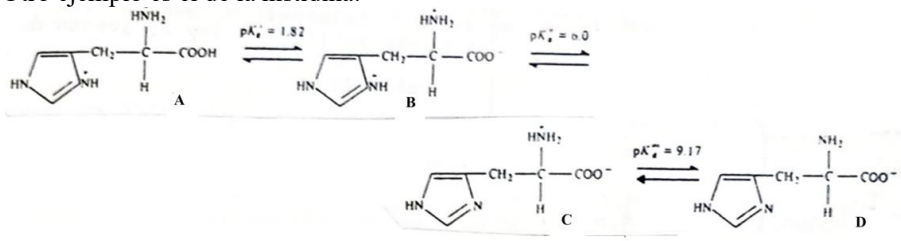



(A) $pK'_a = 2,09$ (B) $pK''_a = 3,86$ (C) $pK'''_a = 9,82$ (D)

De estas formas sólo la B cumple la condición de que el número de cargas negativas y positivas en la molécula es igual, es decir, la molécula tiene carga neta nula. Consecuentemente:

$PI = 0,5(pK'_a + pK''_a) = 0,5(2,09 + 3,86) = 2,98$

Otro ejemplo es el de la histidina:




Disociación sucesiva de una molécula de histidina completamente protonada. No se muestran los hidrogeniones disociados.

En la histidina la estructura C es la que cumple la condición de carga nula y entonces:

$PI = 0,5(pK''_a + pK'''^a) = 0,5(6,0 + 9,17) = 7,59$

Como regla práctica, se promedian los dos grupos predominantes para hallar el PI. Sin embargo, en caso de dudas deben estudiarse las diversas estructuras ionizadas como se hizo con los dos ejemplos anteriores.

## INFLUENCIA DE LAS SALES NEUTRAS

Implícitamente se supuso hasta ahora que las soluciones estudiadas eran pobres en electrolitos. Pero si las soluciones tampones tienen muchas sales neutras, su presencia modifica la actividad de los iones, alejándolas de las concentraciones y modificando la disociación de los ácidos y bases débiles. La acción de los cationes alcalinos crece al disminuir la masa atómica. Los iones iones polivalentes son m,ás activos que los monovalentes, ya que afectan en forma muchísimo mayor a la fuerza iónica y de allí al coeficiente de actividad. En los líquidos biológicos hay mucho NaCl, por lo que que en trabajos que se hagan en ellos debe tenerse en cuenta su efecto sobre la actividad de las sustancias de interés. Como ejemplo puede verse la variación del pH de una solución tampón al agregado de diversos electrolitos en la **Tabla 9-VII**.

Tabla 9-VII
Influencia de las sales neutras sobre el pH de un pampón de ácido acético 0,02 M + acetato de sodio 0,02 M

| Sal agregada | pH |
|---|---|
| Sin sal neutra agregada | 4,665 |
| RbCl 0,5 M | 4,587 |
| KCl 0,5 M | 4,569 |
| KBr 0,5 M | 4,569 |
| $NH_4Cl$ 0,5 M | 4,512 |
| NaCl 0,5 M | 4,482 |
| LiCl 0,5 M | 4,452 |
| $CaCl_2$ 0,5 N | 4,268 |

## DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN

El diagrama de distribución es un diagrama en el cual pueden determinarse las especies que predominan en un pH dado y puede determinarse a partir de las curvas de titulación y la ecuación de Henderson-Hasselbach. Por ejemplo, la **Figura 9-12** muestra la curva de titulación del ácido carbónico ($H_2CO_3$) y el diagrama de distribución correspondiente a un ácido diprótico. La **Figura 9-13** muestra los mismos datos para el ácido triprótico $H_3PO_4$.

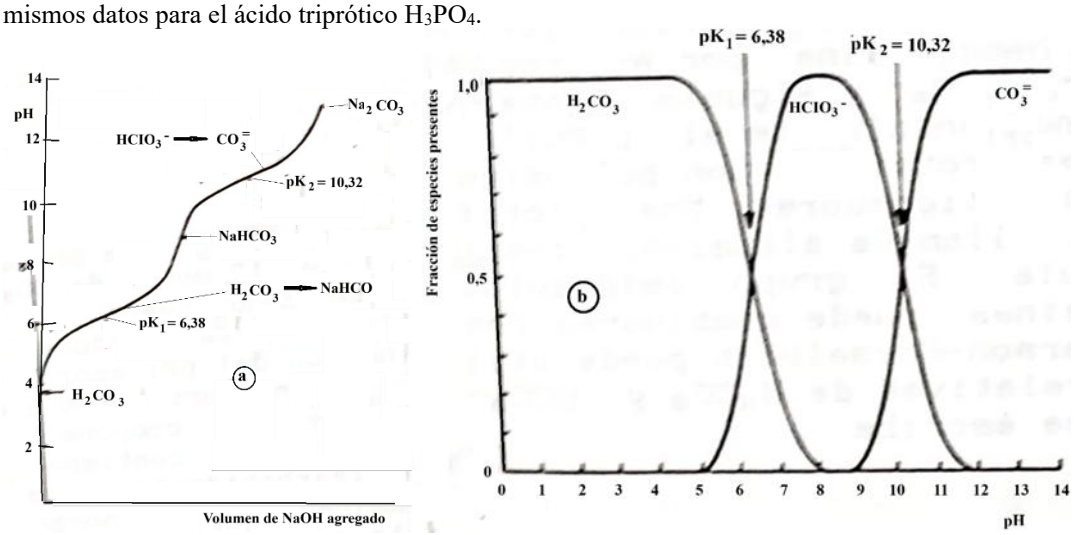



**Figura 9-12**: (a) Curva de titulación del ácido carbónico 0,1 M con NaOH 0,1 M; (b) Diagrama de distribución del sistema ácido carbónico en función del pH.

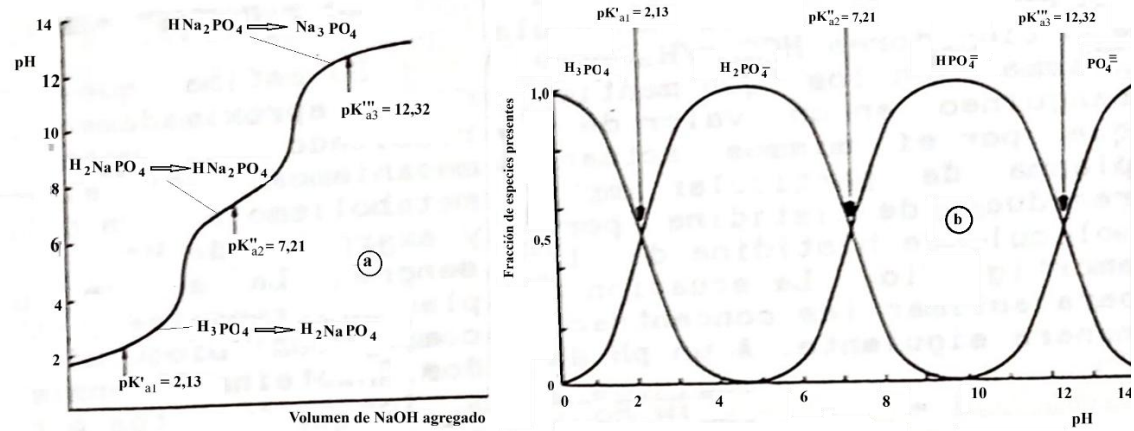



**Figura 9-13**: (a) Curva de titulación del ácido ortofosfórico 0,1 M con NaOH 0,1 M; (b) Diagrama de distribución del sistema ácido ortofosfórico en función del pH.

## MANTENIMIENTO DEL pH EN LA SANGRE

El pH de todos los líquidos intracelulares fluctúa entre 6,8 y 7,8. Entre el gran número de sistemas amortiguadores necesarios para mantener el pH adecuado están el $HCO_3^-$ - $H_2CO_3$ y el $HPO_4^=$ - $H_2PO_4^-$. Como puede advertirse en las **Figuras 9-12 y 9-13**, los amortiguadores predominantes alrededor del pH 7,3 son el bicarbonato y ácido carbónico y el $HPO_2^=$ y $H_2PO_4^-$. Éstos reaccionan con los ácidos y bases de la forma siguiente:

$$HA + HCO_3^- = A^- + H_2CO_3$$

$$B + H_2CO_3 = BH^+ + HCO_3^-$$

$$HA + HPO_4^{2-} = A^- + H_2PO_4^-$$

$$B + H_2PO_4^- = BH^+ + HPO_4^{2-}$$

Se estima que en un adulto que pesa 70 kg se producen a diario aproximadamente 0,1 mol de iones $H^+$ y 12 moles de $CO_2$ como resultado del metabolismo. El cuerpo humano cuenta con dos mecanismos para el manejo del ácido que se produce en el metabolismo a fin de evitar una disminución del pH: amortiguación y excreción de $H^+$.

Primero se verá la acción amortiguadora de la sangre. La sangre contiene esencialmente dos componentes: el plasma sanguíneo, una solución compleja que contiene muchos compuestos bioquímicamente importantes (carbohidratos, aminoácidos, proteínas, enzimas, hormonas, vitaminas e iones inorgánicos), y los eritrocitos o células rojas. La sangre de un adulto promedio contiene aproximadamente 5 millones de eritrocitos por mililitro de sangre. la hemoglobina la "proteína de la respiración" se encuentra dentro de los eritrocitos. Hay alrededor de $2x10^8$ moléculas de hemoglobina por eritrocito. Los amortiguadortes $HCO_3^-/H_2CO_3$ y $HPO_4^=/H_2PO_4^-$ y algunas proteínas del plasma son los que mantienen fundamentalmente el pH del plasma sanguíneo en un valor de alrededor de 7,4. Las proteínas son poliaminoácidos que por sí mismos actúan como amortiguadores. Una proteína del plasma de particular importancia llamada albúmina contiene 16 residuos de histidina por molécula. El grupo imidazol de la molécula de histidina de las proteínas puede combinarse con $H^+$ y amortiguarlo. La ecuación de Henderson-Hasselbach permite estimar las concentraciones relativas de $HCO_3^-$ y $H_2CO_3$ de la manera siguiente. A un pH de 7,4 se escribe:

$$7,4 = 6,1 + \log [HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$

o $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 20$.

En la **Tabla 9-II** se encuentra que el $pK'_a$ del sistema $H_2CO_3/ HCO_3^-$ es de 6,38. sin embargo, a la fuerza iónica de la sangre y la temperatura fisiológica de 37 °C el, valor de pK'a es de 6,1. En una persona normal la concentración de $CO_2$ es aproximadamente de $1,2x10^{-3}$ M, y la de $HCO_3^-$ aproximadamente de 0,024 M conduce a una relación de 24/1,2 = 20 como se calculó. en los eritrocitos los amortiguadores son $H_2CO_3/ HCO_3^-$ y la hemoglobina. (Las moléculas de hemoglobina también contienen residuos de histidina). Allí el pH es aproximadamente de 7,25. De nuevo, de la ecuación de Henderson-Hasselbach se encuentra

que la razón $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] \approx 14$. La membrana de las células rojas de la sangre es más permeable a los aniones tales como $HCO_3^-$, $Cl^-$ y $OH^-$ que a los cationes $K^+$ y $Na^+$.

La oxihemoglobina, que se forma por combinación de oxígeno con la hemoglobina en los pulmones, es transportada en la sangre arterial a los lechos capilares, donde el oxígeno se descarga en los tejidos *vía* mioglobina. tanto la hemoglobina como la oxihemoglobina son ácidos débiles, aunque la última es considerablemente más fuerte como ácido que la primera.

$$HHB \leftrightarrow H^+ + Hb^- \quad pK_a = 8{,}2$$

$$HHBO_2 \leftrightarrow H^+ + HbO_2^- \quad pK_a = 6{,}95$$

donde HHb y $HHbO_2$ representan a la hemoglobina y oxihemoglobina "monopróticas". Esto significa que a pH = 7,25 alrededor del 65 % de la $HHbO_2$ se halla en la forma disociada, en tanto que solo el 10 % de la HHb se halla disociada. La presencia de bióxido de carbono influye de un modo notable sobre la liberación del oxígeno de la $HHbO_2$. En los tejidos metabolizantes, la presión parcial de $CO_2$, $P_{CO2}$, es superior en el líquido intersticial (el líquido que se encuentra dentro del espacio tisular) que en el plasma. por tanto, se difunde al interior de los vasos sanguíneos y de allí al interior de los eritrocitos, en donde el $CO_2$ se convierte en $H_2CO_3$ por medio de la enzima *anhidrasa carbónica*:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

La presencia del $H_2CO_3$ hace que disminuya el pH, lo que tiene un efecto directo sobre la liberación del oxígeno. El oxígeno puede liberarse ya sea de la $HHbO_2$ o de la $HbO_2$, como se muestra a continuación:

$$HHbO_2 \leftrightarrow HHb + O_2$$

$$HHbO_2 \leftrightarrow H^+ + HbO_2^-$$

$$HbO_2^- \leftrightarrow Hb^- + O_2$$

Como el $HHbO_2$ libera oxígeno con más facilidad que la $HbO_2$, una disminución del pH hace que aumente la concentración de $HHbO_2$ y estimula la realización de la primera etapa. La base conjugada $Hb^-$ del ácido HHb tiene mayor tendencia a reaccionar con el ácido carbónico como sigue:

$$HB^- + H_2CO_3 \leftrightarrow HHB + HCO_3^-$$

El bicarbonato que se forma pasa a través de la membrana y es transportado en el plasma, mecanismo principal mediante el cual se elimina el $CO_2$.

Cuando la sangre venosa regresa a los pulmones donde la presión parcial de $CO_2$ es baja, y $P_{O2}$ es alta, la hemoglobina se recombina con el oxígeno para formar oxihemoglobina:

$$Hb + O_2 \leftrightarrow HbO_2$$

Los iones bicarbonato del 'plasma sanguíneo ahora difunden al interior de los eritrocitos y elevan el pH teniéndose:

$$HHbO_2 + HCO_3^- \leftrightarrow HbO_2 + H_2CO_3$$

Entoncers, el $H_2CO_3$ se convierte en $CO_2$ mediante la catálisis de la anhidrasa carbónica:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$$

Como la $P_{CO2}$ es menor en los pulmones, el $CO_2$ que se forma difunde al exterior del eritrocito y es exhalado a la atmósfera.

Otro mecanismo mediante el cual se explica el transporte de aproximadamente el 20 % del $CO_2$ involucra la reacción de éste con los grupos amino de la hemoglobina para formar carbonohemoglobina. La carbonohemoglobina tiene menor afinidad por el oxígeno que la hemoglobina. Por tanto, cuando la concentración de $CO_2$ en la sangre es alta (en los lechos capilares), la afinidad de la Hb por el oxígeno disminuye. Lo contrario ocurre en los pulmones.

¿Cuál es la causa de la difusión preferencial de los iones bicarbonato formados en las células rojas de la sangre hacia el interior del, plasma? El equilibrioo de Donnan proporciona la respuesta. La concentración de Hb y $HbO_2$ es muy elevada dentro de los hematíes, en consecuencia existe una distribución desigual de los iones difundibles en los eritrocitos y en el plasma. Ahora, según el equilibrio de Donnan, las concentraciones de los iones $HCO_3^-$, $Cl^-$ y $OH^-$ son mayores en el plasma que en los eritrocitos (suponiendo que las proteínas se hallan en la forma aniónica). Además, para cualquier sal MX puede eszcribirse:

$$\mu_{MX}^{E} = \mu_{MX}^{P}$$

donde los superíndices E y P denotan el eritrocito y el plasma. Siguendo el mismo procedimiento que se utilizó en el equilibrio de Donnan, se llega al resultado siguiente:

$$[M]_E[X]_E = [M]_P[X]_P$$

o

$$\frac{[M]_P}{[M]_E} = \frac{[X]_E}{[X]_P}$$

Por lo que para cierto catión y variando los aniones puede demostrarse que:

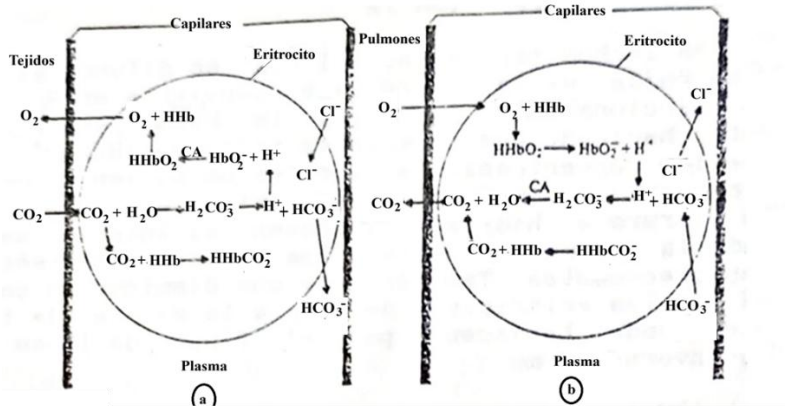
$$\frac{[HCO_3^-]_E}{[HCO_3^-]_P} = \frac{[Cl^-]_E}{[Cl^-]_P} = \frac{[OH^-]_E}{[OH^-]_P}$$

En los lechos capilares el $CO_2$ se difunde al interior de las células rojas de la sangre y se convierte en $H_2CO_3$. El ácido carbónico reacciona con la $Hb^-$ y la $HbO_2$ para formar el ion bicarbonato, haciendo que aumente la relación $[HCO_3^-]_E/[H_2CO_3]_P$. A fin de que las concentraciones iónicas se hallen balanceadas, los iones bicarbonato difunden al interior del plasma, en tanto que los iones cloruro e hidróxido lo hacen hacia el interior del hematíe manteniendo la neutralidad eléctrica hasta que se restablecen las igualdades precedentes. También hay una disminución correspondiente del pH en los eritrocitos debido a la salida de los iones $HCO_3^-$, pero este queda balanceado por el flujo de iones $OH^-$ en la dirección opuesta. Como:

$$[H^+]_E[OH^-]_E = [H^+]_P[OH^-]_P$$

$$\frac{[OH^-]_E}{[OH^-]_P} = \frac{[H^+]_P}{[H^+]_E}$$

Se advierte que siempre se mantiene la diferencia de pH en la célula roja y el plasma, En la **Figura 9-14** se resune esta discusión.




Fjgura 9-14: Transporte y liberación de oxígeno-bióxido de carbono por parte de la sangre. (a): En los tejidos metabolizantes la presión parcial del $CO_2$ es mayor que en el líquido intersticial (líquido de los tejidos) que en el plasma. Por lo tanto, se difunde al interior de los capilares sanguíneos y luego al interior de los eritrocitos. Ahí se convierte en ácido carbónico por medio de la enzima anhidrasa carbónica (AC). Los protones que proporciona el ácido carbónico entonces se combinan con los aniones de oxihemoglobina para formar $HHbO_2$, la cual eventualmente se disocia en HHb y $O_2$. Como la presión parcial de $O_2$ es mayor en los eritrocitos que en el líquido intersticial, las moléculas de oxígeno se difunden

desde el interior de los eritrocitos al plasma y de allí al líquido intersticial y al interior de los tejidos. Los iones bicarbonato también se difunden al exterior de los eritrocitos y luego el plasma los transporta a los pulmones. Una porción pequeña del $CO_2$ también se une a la hemoglobina para formar carbaminohemoglobina. (b): en los pulmones el proceso es exactamente el inverso.

El fenómeno recién descrito suele conocerse con el nombre de de ***desplazamiento bicarbonato-cloruro.*** En los pulmones el proceso es exactamente el inverso. Ahí los iones bicarbonato reaccionan con la hemoglobina oxigenada haciendo que disminuya la relación $[HCO_3^-]_P/[HCO_3^-]_E$. Los iones $HCO_3^-$ se difunden del plasma al interior del eritrocito, en tanto que los iones $Cl^-$ y $OH^-$ se difunden en dirección opuesta, hasta que la relación de las concentraciones de nuevo sean iguales.

En la discusión precedente se resumen las formas eficiente y fascinante en que el cuerpo humano hace uso de la acción amortiguadora. Sin embargo, la amortiguación por sí sola no resulte suficiente. La excreción de los iones $H^+$ que constantemente se forma también desempeña un papel importante en el mantenimiento del pH normal de la sangre, los riñones pueden excretar iones $H^+$ y hacer que regresen $HCO_3^-$ a la sangre. Ahí pueden combinarse de nuevo con más iones $H^+$. Normalmente el pH de la orina se encuentra entre 4,8 y 7,5. A pesar de que la sangre tiene un pH 7,4, los riñones pueden producir una orina con un pH tan bajo como 4,5. Merecen mención aparte otros dos mecanismos mediante los cuales los los riñones pueden excretar iones $H^+$. El primero es la excreción de aniones de ácidos débiles, en particular del ácido fosfórico. Al pH de 7,4, alrededor de una tercera parte de los fosfatos se hallan en forma de $H_2PO_4^-$ y dos terceras partes en la forma $HPO_4^=$. Sin embargo, en una orina ácida casi todo el fosfato se encuentra en la forma $H_2PO_4^-$.

El segundo mecanismo involucra la formación de iones $NH_4^+$. Los riñones causan la degradación de los aminoácidos formando amoníaco, el cual se combina con $H^+$ de la manera siguiente:

$$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$$

y entonces los iones amonio se excretan en la orina.

## GRADO DE PROTONACIÓN

Este es un concepto útil para estudiar las distribuciones relativas de distintas especies al variar el pH, especialmente para sistemas complicados. Consiste en presentar la extensión de la protonación de la sustancia objeto de la valoración. Sea $C_A = [HA] + [A^-]$ la concentración total de ácido presente y $C_B = [B] + [HB^+]$ la concentración total de base presente, el grado de protonación ν (nu) es:

$$\nu = \frac{[HA]}{C_A} = \frac{[HA]}{[HA]+[A^-]} \qquad (9\text{-}72)$$

$$\nu = \frac{[HB^+]}{C_B} = \frac{[HB^+]}{[HB^+]+[B]} \qquad (9\text{-}73)$$

y se grafica frente al pH. Esas fracciones se calculan a partir de las relaciones $[HA]/[A^-]$ o $[HB^+]/[B]$ como funciones del pH y del $pK_a$ o el $pK_b$. Puede verse que las expresiones anteriores se transforman en

$$\nu = \frac{1}{1 + [A^-]/[HA]} \qquad (9\text{-}74)$$

y

$$\nu = \frac{1}{1 + [B]/[HB^+]} \qquad (9\text{-}75)$$

Aunque las relaciones $[A^-]/[HA]$ o $[B]/[HB^+]$ puedan tomar cualquier valor entre cero e infinito, ν puede variar en este caso entre 1 y 0. Las **Figuras 9-15 y 9-16** muestran el grado de protonación del ácido acético y de la piridina en función del pH. En cada caso cuando el pH = pKa, ν = 0,5.

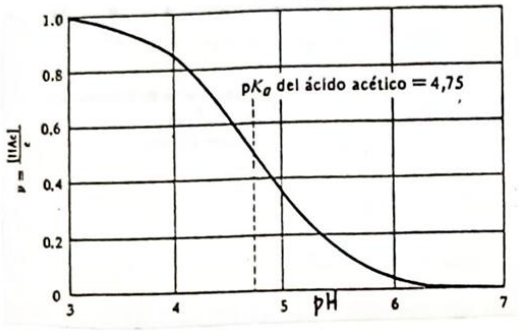



**Figura 9-15**: Fracción de ácido acético en la forma HAc en función del pH tal como se calcula con la ecuación 9-74.

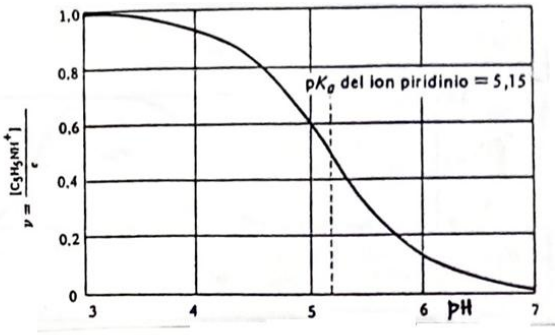



**Figura 9-16**: Fracción de piridina en la forma del ion piridinio en función del pH tal como se calcula con la fórmula 9-75.

El grado de protonación puede interpretarse como el número de moléculas protonadas dividido por el número total de moléculas, o como la fracción de protones totales que corresponden en promedio a cada molécula, lo cual es de interés cuando se trata de moléculas más complejas, y cuando el número de protones N que puede aceptar una molécula es más de uno. En ese caso ν varía entre cero y N.

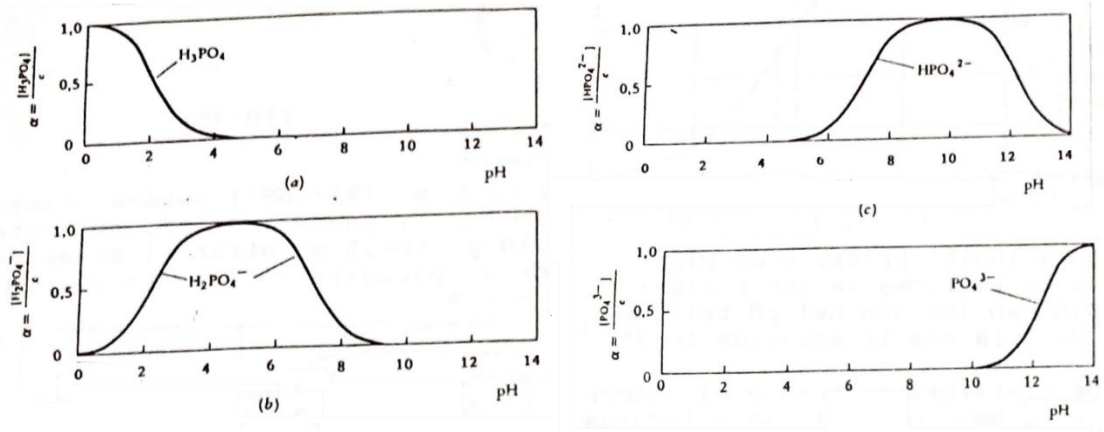
Como ejemplo está el ácido ortofosfórico $H_3PO_4$, del cual ya se vieron la curva de valoración y la de distribución de especies. En este caso:

$$C_{total} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{=}] + [PO_4^{\equiv}]$$

El hecho de que a un determinado pH al menos dos de las cuatro especies no tienen concentraciones apreciables, permite que el sistema sea tratado de la misma forma que lo fueron los ácidos monopróticos. La extensión de la protonación se puede calcular con

$$\nu = \frac{3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{=}]}{C_{total}} \qquad (9\text{-}76)$$

mostrándose en la **Figura 9-17** en que se ven tres escalones en las regiones donde hay una especie dominante que varía y porciones casi planas donde no se producen cambios apreciables en las especies presentes..



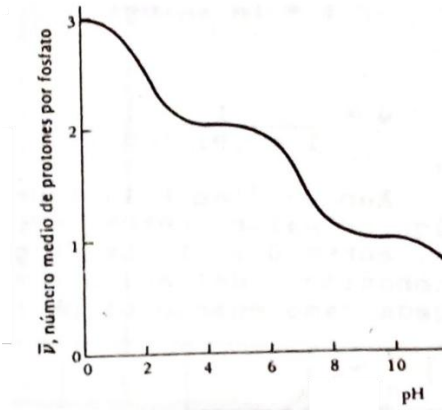



**Figura 9-17:** Arriba: Fracciones de cada una de las cuatro especies presentes del ácido ortofosfórico en función del pH. Abajo: Grado de protonación del ácido ortofosfórico en función del, pH.

Cuando se estudian las curvas de valoración de especies más complicadas no es fácil deducir los valores de ν. Entonces se debe ir directamente a curvas de valoración similares a las de las **Figuras 9-15 y 9-16**. La fracción de ácido presente, así como las especies protonadas presentes, se pueden calcular como sigue: en toda valoración se cumple que:

$$C_A = [HA] + [A^-] \qquad (9\text{-}77)$$

Además, en cualquier momento de la valoración se cumple el balance de cargas:

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (9\text{-}78)$$

Salvo a pH's muy altos o muy bajos, $[H^+]$ y $[OH^-]$ son mucho menores que $[Na^+]$ y $[A^-]$. Además, el número de moles de $A^-$ es igual al número de moles de $Na^+$ añadidos. La diferencia con $C_A$ dará el número de moles de HA. Con estos datos se puede calcular ν y graficarse frente al valor de pH.

Para soluciones muy ácidas o muy básicas o para soluciones muy diluidas del ácido que se está valorando deben calcularse los valores de $[H^+]$ y $[OH^-]$ e introducirse en la ecuación precedente.

Los aminoiácidos y proteínas presentan numerosas clases de compuestos que pueden aceptar varios protones. El más sencillo de éstos es la glicina. Las especies resultantes en las tres etapas de donación protónica hasta desnudar a la molécula de protones en solución básica son:

Forma básica:

$H_2N$- $CH_2$-$COO^-$

Forma intermedia:

$H_3N^+$-$CH_2$-$COO^-$ o $H_2N$-$CH_2$-COOH (zwitterion)

Forma ácida:

$H_3N^+$-$CH_2$-COOH

La relación entre el zwitterion y la forma no cargada está dada por el equilibrio:

$H_3N^+$-$CH_2$-$COO^-$ ↔ $H_2N$-$CH_2$-COOH

Con una constante de equilibrio:

$$K = \frac{[H_3N^+\text{-}CH_2\text{-}COO^-]}{[H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH]} = 200.000$$

de modo que la forma zwitteriónica es la que está presente en forma prácticamente exclusiva. La curva de valoración de la glicina a partir del zwitterion se muestra en la **Figura 9-18.** Hacia el lado ácido se titula con HCl, y hacia el lado básico con NaOH. Las curvas de distribución se muestran en la **Figura 9-19.**

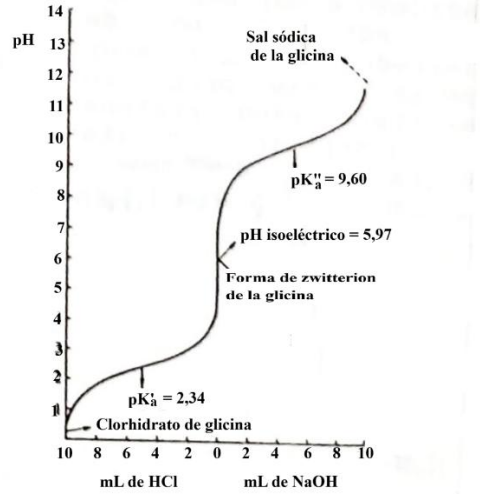



**Figura 9-18**: Curva de titulación de una solución de glicina 0,1 M con cantidades equivalentes de ácido clorhídrico y de hidródxido de sodio.

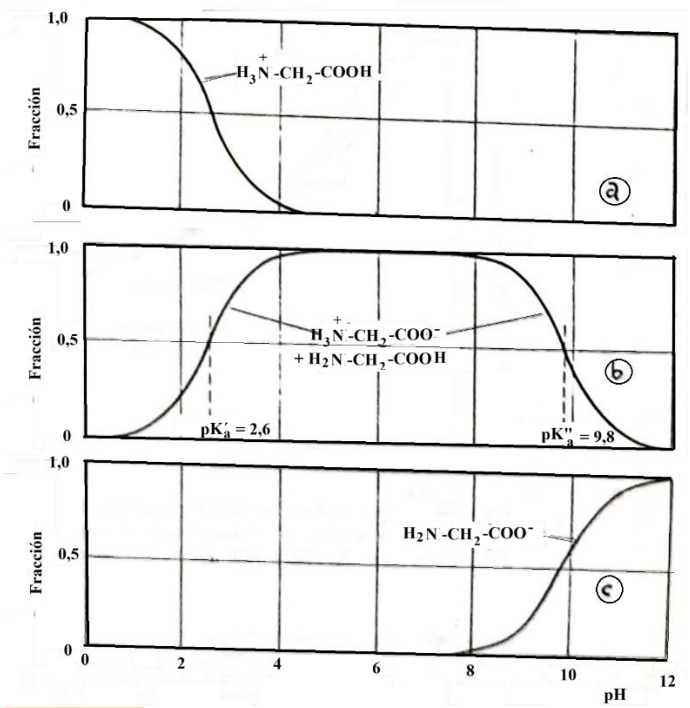



**Figura 9-19:** Especies presentes de la glicina en función del pH.

Algunos de los más importantes aminoácidos poseen cadenas laterales de ácidas o básicas comomo la lisina y el ácido glutámico.

Lisina Ácido glutámico

cuyas curvas de valoración se ven en las **Figuras 9-20 y 9-21**.

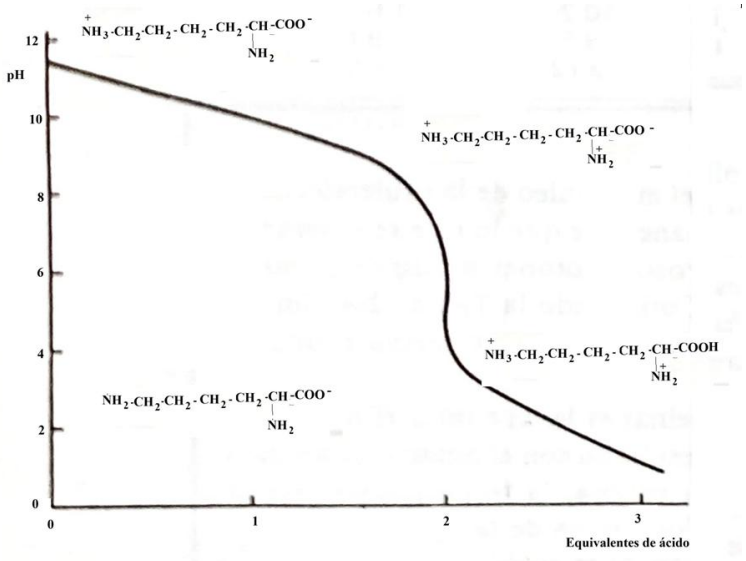



**Figura 9-20:** Curva de titulación de la sal sódica de glicina, mostrando la secuencia de especies que se forman.

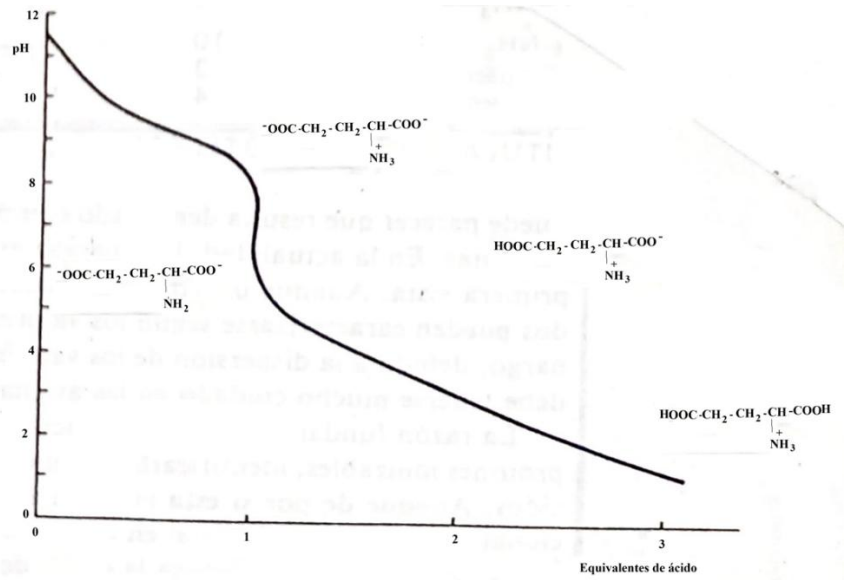



**Figura 9-21**: Curva de titulación de la sal sódica de ácido glutámico, mostrando la secuencia de especies que se forman.

Las partes de las curvas correspondientes a la valoración de los diferentes grupos ácidos o básicos no pueden diferenciarse en una secuencia de etapas. Por ello no es posible asignar valores de $pK_a$ a los distintos grupos reactivos de la molécula. Una situación similar se presenta durante la valoración de una proteína cuando los aminoácidos de las cadenas laterales dan lugar a una curva de valoración no diferenciada en etapas. En esos casos se pueden seguir dos procedimientos para resolver el problema.

Uno es deducir la extensión de la protonación a partir de datos de la curva de valoración. Esta curva muestra la cantidad de ácido o base que se debe añadir a una solución que contiene una cantidad conocida de proteína, para alcanzar varios valores de pH. Excepto para soluciones de pH muy bajo o muy alto, cada molécula de ácido agregado a la solución transfiere un protón a la molécula de proteína. Análogamente, cada molécula de la base agregada arranca un protón de la proteína. De esta manera la variación de ν para la proteína correspondiente a un cambio de pH de la solución se puede deducir y graficar, como se hizo con la **Figura 9-22** para la ribonucleasa. Así no se obtiene información de cuáles son los grupos protonados a un dado pHl, pero si se revela la protonación promedio de la molécula a ese pH.

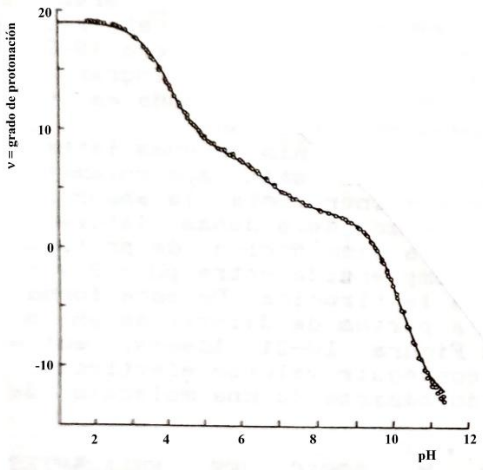



**Figura 9-22**: Grado de protonación de la ribonucleasa en solución de clorhidrato de guanidina 6 M a 25 °C en función del pH. El punto isoeléctrico de la ribonucleasa en esas condiciones es de 9,54.

El segundo procedimiento usa reactivos especiales o técnicas de medida que aportan información más detallada que las medidas de pH. Un método destacadamente poderoso es el de las mediciones espectrales en el ultravioleta y visible realizadas durante la valoración. En este caso se aprovecha el hecho de que las formas protonada y no protonada de algunas moléculas y de algunas partes de las moléculas tienen diferente espectro de absorción UV-Vis, como se aprecia en la **Figura 9-23** parta anilina e ion

anilonio. En las valoraciones espectrofotométricas se usa la ***ley de Beer-Lambert.*** Sean $I_0$ y I las intensidades de radiación monocromática incidente y saliente de una cubeta de espesor b, conmteniendo una solución de concentración c (**Figura 9-24**). Entoncesc se cumple generalmente que:

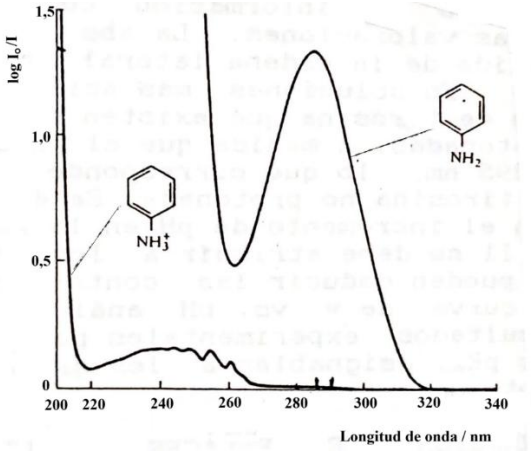



**Figura 9-23:** Espectro de absorción ultravioleta de la anilina y del ion anilonio en solución acuosa con una concentración de 0,02 g/L.

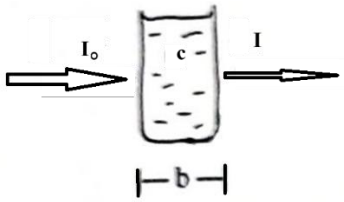



**Figura 9-24:** Aplicación de la ley de Beer- Lasmbert.

$$I = I_0 10^{-abc} \qquad (9\text{-}79)$$

donde $100I/I_0 = T$ (%) se denomina ***transmitancia*** y $A = \log I/I_0$ se denomina ***absorbancia***. La constante *a* se denomina ***absortividad*** y es una constante para cada sustancia, cuyo valor depende de la longitud de onda empleada ($\lambda$) y de la temperatura.

Las cadenas laterales de los aminoácidos que presentan absorción en el UV-vis con la longitud de onda y absortividad accesibles para poder seguir la protonación con valoración espectrofotométrica se muestran en la **Figura 9-25.** La absorción de la ribonucleasa en función del pH para $\lambda$ = 295 nm (**Figura 9-26**) muestra muestra la información complementaria que se puede obtener de estas valoraciones. La absorción a esa longitud de onda es una medida de la cadena lateral de la tirosina no protonada.

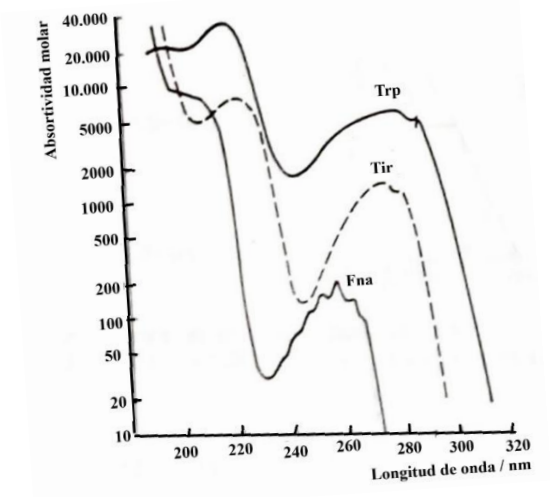



**Figura 9-25**: Espectros UV-vis de absorción de las moléculas de aminoácidos aromáticos, ácido triptófano (Trp), tirosina (Tir) y fenilalaniba (Fna),

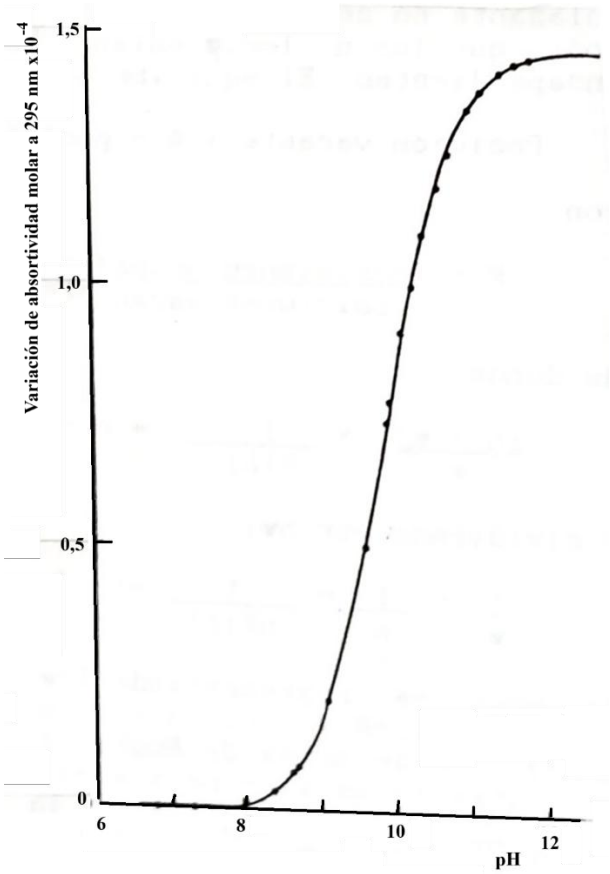



**Figura 9-26**: valoración espectrofotométrica de una solución de ribonucleasa en clorhidrato de guanidina 6 M a 25 °C. Los seis grupos tirosina aparecen detectados por la variación total de la absortividad.

En soluciones más ácidas, a pH < 9, las seis cadenas laterales de tirosina que existen en la ribonucleasa están aparentemente protonadas. A medida que el pH aumenta, se incrementa la absorción a 295 nm, lo que corresponde a la formación de cadenas laterales de tirosina no protonada. Se deduce que la disminución de protones con el incremento del pH en la región comprendida entre pH = 9 y pH = 11se debe atribuir a los grupos de tirosina. De esta forma se pueden deducir las contribuciones a partes de diferentes pH de la curva de ν vs. pH análoga a la **Figura 9-22.** Además, esos resultados experimentales permiten conseguir valores efectivos de los $pK_a$, asignables a los diversos grupos ácido-básicos de una molécula de proteína.

## FORMACIÓN DE ENLACES MÚLTIPLES Y POSICIONES ENLAZANTES INDIVIDUALES

En principio los n sitios de unión de un determinado reactivo o sustrato (por ejemplo, $H^+$) en la molécula pueden ser desconocidos tanto en número como en naturaleza y ubicación. Además, puede ser desconocido el el efecto de la ocupación de uno de esos sitios sobre la reactividad de los restantes.

El término "***cooperatividad***" significa que el enlace del primer sustrato a uno de los sitios afecta el enlace del segundo sustrato en un sitio distinto. Las enzimas que muestran cooperatividad reciben el nombre de ***alostéricas*** (de la palabra griega αλλοσ, *allos* = otro y στερεοσ, *stereos* = sólido, que en esta discusión significa conformación), ya que el ***efector*** (el activador o inhibidor) alostérico por lo general es estructuralmente distinto de los sustratos y se une por sí mismo en forma separada en un sitio alejado del sitio activo. En ocasiones, el término ***homótrofas*** se emplea para denotar las interacciones entre moléculas de sustrato idénticas, y ***heterótrofas*** en el caso de interacciones de efectores alostéricos con los sustratos. Con otras proteínas, es la proteína misma la que puede existir en dos formas estructurales diferentes, o sea, en otras de la forma sólida (o conformación) y por lo tanto, formas alostéricas. Un análisis común de la unión del oxígeno a la hemoglobina, que se estudiará en forma breve, se basa en el supuesto de que la proteína puede existir en cualquiera de dos estados alostéricos.

Hay dos casos extremos, que la ocupación de uno de los sitios no afecte en absoluto la reactividad de los otros existentes (sistema no cooperativo), y que cuando uno de los sitios se ocupa, se ocupan todos los demás (sistema totalmente cooperativo). Entre estos dos casos extremos existe toda una gama de casos intermedios.

Supóngase que se quiere alcanzar la unión de una especie A a una molécula de proteína P, y que puede determinarse, como en el caso de los protones, el número promedio de moléculas de A que se unen a una molécula de P para cualquier concentración de A. Sea ν el número de moléculas de A unidas a una de P. Si existen n posiciones enlazantes en la molécula P, entonces:

$$\frac{\text{Número de posiciones ocupadas}}{\text{Número de posiciones vacantes}} = \frac{\nu}{n - \nu} \qquad (9\text{-}80)$$

Supóngase ahora el primer caso, cuando se ocupa una posición enlazante no se afecta la capacidad enlazante de las otras, de modo que los n *loci* enlazantes actúan como sin fueran moléculas independientes. El equilibrio puede representarse como:

$$\text{Posición vacante} + A \leftrightarrow \text{Posición ocupada} \qquad (9\text{-}81)$$

Con

$$K = \frac{[\text{Posiciones ocupadas}]}{[\text{Posiciones vacantes}][A]} = \frac{\nu}{(n - \nu)[A]} \qquad (9\text{-}82)$$

de donde

$$\frac{(n - \nu)}{\nu} = \frac{1}{K[A]} \rightarrow n - \nu = \frac{\nu}{K[A]} \qquad (9\text{-}83)$$

y dividiendo por nν:

$$\frac{1}{\nu} - \frac{1}{n} = \frac{1}{nK[A]} \rightarrow \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nK[A]} \qquad (9\text{-}84)$$

de modo que representando 1/ν vs. 1/[A] se obtiene una recta de pendiente 1/nK y ordenada en el origen 1/n. Este tipo de ***gráfico*** se denomina ***de Hughes-Klotz***.

Una forma alternativa es

$$\nu = n + \frac{\nu}{K[A]} \qquad (9\text{-}85)$$

de modo que graficando ν vs. 1/[A] se puede obtener n de la ordenada en el, origen y K de la pendiente ***si el sistema es no cooperativo***.

Este gráfico y algunas variantes de él se llaman ***gráfico de Scatchard***.

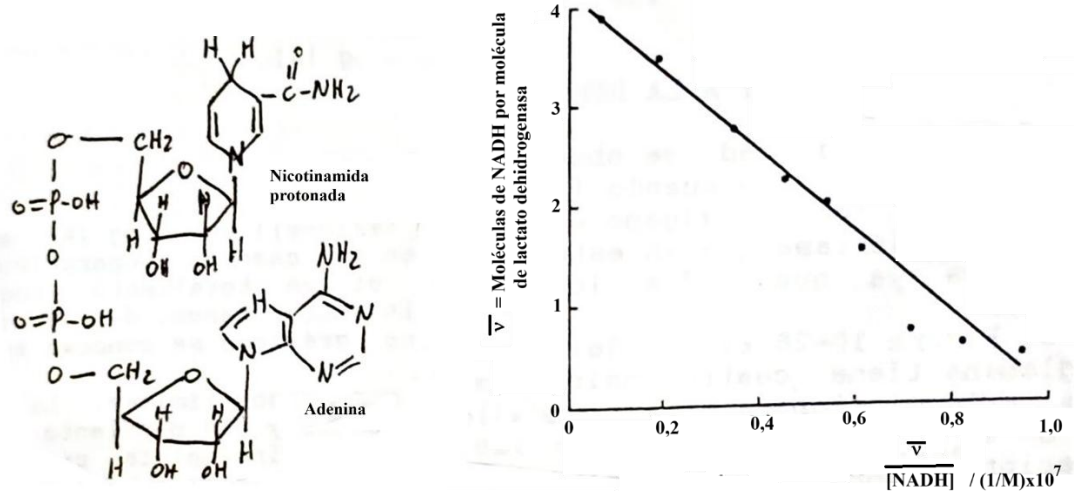



**Figura 9-27**: Izquierda: NADH: nicotinamida-adenina difosfato, protonada. Derecha: Gráfico se Scatchard. Formación de aniones con NADH en el lactato de dehidrogenasa del músculo cardíaco de buey, representada por la ecuación 9-85. La ordenada en el origen muestra que existen 4 posiciones enlazantes y la linearidad del gráfico, que son independientes.

En el segundo caso (cooperatividad total), cuando se ocupa un sitio se exalta la reactividad de los otros de modo que en solución existen sólo dos tipos de moléculas de P: las que tienen todos sus sitios ocupados y las que los tienen todos vacíos: La reacción de equilibrio se puede formular como:

$$P + nA \leftrightarrow PA_n \qquad (9\text{-}86)$$

con

$$K = \frac{[PA_n]}{[A]^n[P]} = \frac{\nu}{[A]^n(n - \nu)} \rightarrow \frac{\nu}{(n - \nu)} = K[A]^n \qquad (9\text{-}87)$$

Una forma de diferenciar los dos casos es tomar el logaritmo de $\nu/(n - \nu)$
Caso no cooperativo:

$$\log [\nu/(n - \nu)] = \log K + \log [A] \qquad (9\text{-}88)$$

Caso cooperativo:

$$\log [\nu/(n - \nu)] = \log K + n.\log [A] \qquad (9\text{-}89)$$

de modo que graficando $\log [\nu/(n - \nu)]$ vs. $\log [A]$ se obtiene una recta en ambos casos, pero en el caso de no cooperatividad la pendiente es unitaria y en el de cooperatividad total es n. En ambos casos de la ordenada en el origen se obtiene log K. Estos gráficos se conocen como ***Gráficos de Hill***.

Los dos casos vistos son casos límite. La situación más común no alcanza estos límites y la pendiente del gráfico de Hill, en caso de cooperatividad incompleta, cae entre 1 y n. Además, para concentraciones muy bajas de re4activo el valor de la pendiente se acercará a la no cooperatividad (=1) y cuando todas las posiciones estén ocupadas, los efectos cooperativos se enmascaran.

## UNIÓN DEL OXÍGENO A LA MIOGLOBINA Y A LA HEMOGLOBIMNA

El fenómeno de cooperatividad se observó por primera vez en el sistema oxígeno-hemoglobina. Aun cuando la hemoglobina no es una enzima, su forma de unión con el oxígeno es análoga a la de las enzimas reguladoras (Adviértase que en este sistema se tiene una interacción homeotrópica, ya que los "sustratos" son los mismos, asto es, oxígeno).

El caso de la **Figura 9-28** es el del sistema oxígeno-hemoglobina. La hemoglobina tiene cuatro posiciones enlazantes y el oxígeno que se une a la mioglobina tiene un solo sitio reactivo. El conocimiento de esto permite construir las curvas de ν en función de de la presión de oxígeno en la **Figura 9-28b** y con ellas obtener los gráficos de Hill de la **Figura 9-28c**, que demuestran la naturaleza cooperativa de las uniones de la hemoglobina.

En la **Figura 9-28ª** se muestran las curvas de saturación porcentual de la hemoglobina y la mioglobina. La diferencia entre la hemoglobina y la mioglobina es la siguiente. Una molécula de hemoglobina se compone de cuatro cadenas polipeptídicas, dos cadenas α cada una con 141 residuos de aminoácidos y dos cadenas β cada una con 146 residuos de aminioácidos. Cada cadena contiene un grupo hemo. Esas cuatro cadenas se pliegan para formar estructuras tridimensionales semejantes. En una molécula de hemoglobina intacta, esas cuatro cadenas o ***subunidades*** se encuentran unidas formando un tetrámero. Una molécula de mioglobina sólo posee una cadena de polipéptido con 153 residuos aminoácidos. Tiene un solo hemo y forma una estructura semejante a la cadena β de la hemoglobina. Como puede advertirse, la curva de la mioglobina es hiperbólica, lo que señala la naturaleza no cooperativa al unirse al oxígeno (**Figura 9-28b**). Esta observación concuerda con el hecho de que sólo tiene un solo hemo y en consecuencia un solo sitio de unión. Por otra parte, la curva de la hemoglobina es sigmoide, lo que indica que la unión es cooperativa.

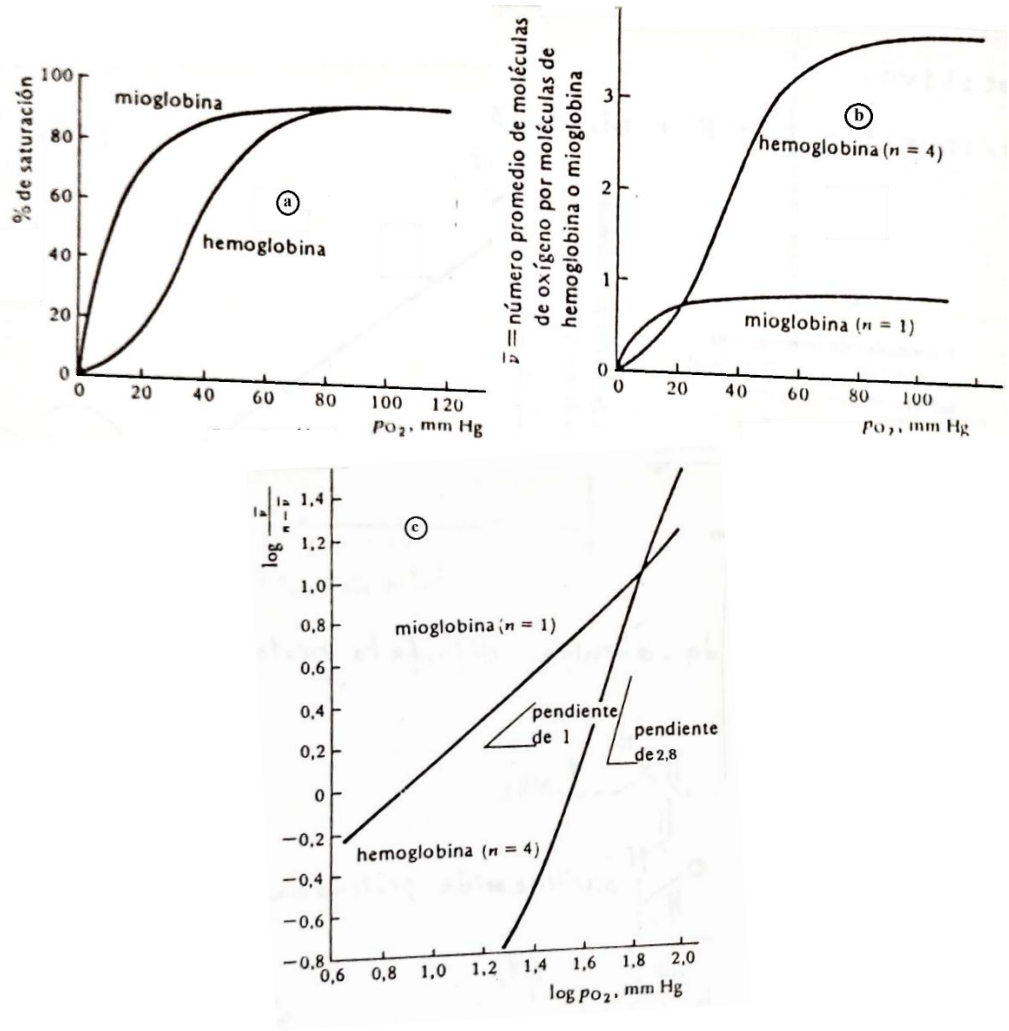



**Figura 9-28**: Captación de oxígeno por la hemoglobina y la mioglobina e interpretación de los datos experimentales en función del número de posiciones enlazantes y de la cooperatividad (a) curvas de saturación en función de la presión parcial de oxígeno medida experimentalmente, (b) interpretación en función del número posiciones enlazantes, (c) datos experimentales de acuerdo con las ecuaciones (9-88) y (9-89).

Por ser un sistema más sencillo, se considera primero a la mioglobina. La reacción es:

$$Mb + O_2 \leftrightarrow MbO_2$$

Como el oxígeno es un gas su concentración se expresa en forma más conveniente en términos de su presión parcial $P_{O2}$. Por lo tanto, la Ecuación (9-88), se remplaza $[O_2]$ por $P_{O2}$. Además, si se indica la afinidad de oxígeno por la mioglobina mediante $P_{50}$, que es la presión parcial del oxígeno a la cual la mitad (el 50 %) de los sitios de unión están llenos (Esto es: $[Mb] = [MbO_2]$) se deduce que:

$$K^{-1} = \frac{[Mb]P_{O2}}{[MbO_2]} = P_{O2} = P_{50}$$

donde, reemplazando en 9-88, se obtiene:

$$\log \frac{\nu}{n - \nu} = \log P_{O2} - \log P_{50} \qquad (9\text{-}90)$$

Por tanto, una gráfica de $\log \nu/(n - \nu)$ en función del $\log P_{O2}$. (Gráfico de Hill) da una línea recta con pendiente unitaria (Figura 9-28c). La ecuación (9-90) describe muy bien el enlace de la mioglobina con el oxígeno.

Para la hemoglobina la modificación de la ecuación (9-89) incluyendo $P_{O2}$ y $P_{50}$ queda de la siguiente manera:

$$\log \frac{\nu}{(n - \nu)} = n.\log P_{O2} - n.\log P_{50} \qquad (9\text{-}91)$$

En este caso una gráfica semejante da lugar a una línea recta con una pendiente de 2,8 (esto es, n = 2,8), lo cual también se ve en la **Figura 9-28c.** El hecho de que la pendiente sea mayor que la unidad indica que la unión de la hemoglobina con el oxígeno es cooperativa. Adviértase que en este caso no puede explicarse el fenómeno de unión suponiendo que es completamente cooperativo, debido a que n no es exacto ni idéntico al número de sitios reactivos (que es de 4).

Además, el hecho de que la pendiente de la línea tiende a la unidad a presiones parciales de oxígeno muy bajas y muy altas no concuerda con un mecanismo de orden superior, el cual produce una pendiente constante a toda presión parcial de oxígeno. El poder enlazante de la cuarta posición para el, oxígeno se exalta en un factor que puede estimarse entre 200 y 300, cuando las tres primeras posiciones están ya ocupadas. Se cree que la estructura global de la molécula de hemoglobina cambia cuando se adiciona oxígeno, lo que justifica y permite comprender por qué se exalta la capacidad enlazante, pero no permite llegar a precisar el mecanismo responsable.

La ecuación (9-91) suele conocerse con el nombre de ***ecuación de Hill*** y a n como ***coeficiente de Hill***. La cantidad n es una medida conveniente de la cooperatividad; si n = 1, no se tiene cooperatividad, si n > 1 entonces la unión es cooperativa.

## COOPERATIVIDAD Y RESPIRACIÓN

¿Cuál es el significado de la cooperatividad? En esencia, hace posible que la hemoglobina sea un transportador más eficiente que la mioglobina. La presión parcial del oxígeno en los pulmones es aproximadamente de 100 mm de Hg, en tanto que en los vasos capilares y en el músculo es del orden de 20 mm de Hg. Además, la presión parcial de la saturación de 50 % de la hemoglobina es aproximadamente de 30 mm de Hg (ver la **Figura 9-28a**). Puede verse que

$$\frac{\nu}{(n - \nu)} = (100/30)^n$$

En los pulmones

$$\frac{\nu_{pulmón}}{(n - \nu_{pulmón})} = 100/30)^{2,8}$$

o

$$(\nu/n)_{pulmón} = 0,97$$

En los músculos

$$\frac{\nu_{músculo}}{(n - \nu_{músculo})} = (20/30)^{2,8}$$

$$(\nu/n)_{músculo} = 0,24$$

La cantidad de oxígeno distribuiido es proporcional a $\Delta(\nu/n)$ que se define como

$$\Delta(\nu/n) = (\nu/n)_{pulmón} - (\nu/n)_{músculo} = 0,73$$

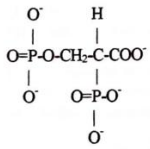
¿Qué sucedería si la unión entre la hemoglobina y el oxígeno no fuera cooperativa? En este caso se tiene

$$(\nu/n)_{pulmón} = \frac{100}{100 + 30} = 0,77$$

$$(\nu/n)_{músculo} = \frac{20}{20 + 30} = 0{,}40$$

de modo que $\Delta(\nu/n) = 0{,}37$. Por lo tanto, es evidente que la distribución del oxígeno en los tejidos es casi el doble cuando la unión del oxígeno con la hemoglobina es cooperativa.

Por la gran importancia fisiológica, vale la pena investigar qué factores afectan la unión del oxígeno a la hemoglobina. El coeficiente de Hill y la afinidad del oxígeno por la hemoglobina dependen de la concentración de algunas especies en las células rojas de la sangre: protones, bióxido de carbono, iones cloruro y 2,3-difosfoglicerato (DPG):



Un aumento de la concentración de cualquiera de estas sustancias causa un corrimiento hacia la derecha de la curva de absorción de oxígeno (**Figura 9-28a**), lo que indica una disminución de la afinidad de este. Este comportamiento es exactamente el que se necesita. En los tejidos, donde la presión parcial de $CO_2$ y la concentración de iones $H^+$ son alta, las moléculas de oxihemoglobina tienen mayor tendencia a disociarse en hemoglobina y oxígeno, y el último es tomado por la mioglobina para los procesos metabólicos. La molécula de hemoglobina toma aproximadamente dos protones por cada cuatro moléculas de oxígeno que se liberan. En los vasos capilares de los alvéolos de los pulmones tiene lugar el proceso inverso. Allí, la alta concentración de oxígeno hace que los protones y el $CO_2$ se unan a la desoxihemoglobina. Esta acción recíproca se conoce con el nombre de ***efecto de Bohr***, que se conoció por primera vez en 1904. En la **Figura 9-29a** se muestra el efecto del pH sobre la afinidad del oxígeno de la hemoglobina.

El efecto del DPG sobre la afinidad del oxígeno por la hemoglobina se descubrió apenas en 1967. Se observó que el DPG sólo se une a la desoxihemoglobina y no a la oxihemoglobina. (Adviértase que la unión del DPG a la hemoglobina es un ejemplo de una interacción hjeterótropa, ya que el DPG difiere del "sustrato" normal, *i.e.,* del oxígeno, y que hace que se reduzca la afinidad por el oxígeno por un factor de aproximadamente 25 (ver las **Figura 4-29b**). El número de moléculas de DPG de los hematíes es aproximadamente igual al de las moléculas de hemoglobina (250 millones). Sin embargo, una insuficiencia de oxígeno hace que se forme más DPG, lo cual promueve la liberación de oxígeno. En este aspecto, es interesante advertir que cuando una persona viaja rápidamente desde el nivel del mar a una región de gran altitud donde la presión parcial de oxígeno es baja, el nivel de DPG de sus hematíes sufre un incremento. Este incremento hace que disminuya la afinidad del oxígeno por la hemoglobina y ayuda a que se desprenda más oxígeno. Los fetos tienen su propio tipo de hemoglobina (hemoglobina F), que se compone de dos cadenas $\alpha$ y dos $\gamma$. Esta hemoglobina difiere de la de los adultos, hemoglobina A, formada por dos cadenas $\alpha$ y dos $\beta$. En condiciones fisiológicas la hemoglobina F tiene mayor afinidad por el oxígeno que la hemoglobina A, Esta diferencia de afinidad ayuda a la transferencia de oxígeno de la circulación materna a la fetal. Ahora se comprende que la mayor afinidad por el oxígeno de la hemoglobina F es consecuencia de que esta fija al DPG con menos fuerza que la hemoglobina A. La comparación de estos sistemas también señala que el DPG sólo se une a las cadenas $\beta$ de la hemoglobina A y a las cadenas $\gamma$ de la hemoglobina F.

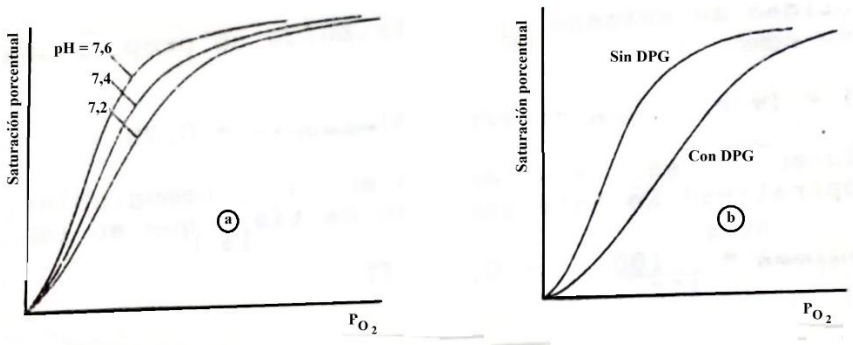



**Figura 9-29:** (a) Efecto de Bohr. La disminución del pH conduce a una reducción de la afinidad del oxígeno por la hemoglobina. (b) La presencia de DPG hace que disminuya la afinidad por el oxígeno de la hemoglobina.

Por último, se advierte que ninguno de estos factores afecta la unión del oxígeno a la mioglobina. Evidentemente, la temperatura sí la afecta. La afinidad del oxígeno disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual es válido tanto para la mioglobina como para la hemoglobina.

La ecuación (9-91) es un enfoque empírico de la cooperatividad: no dice nada acerca del mecanismo involucrado. En los últimos años se han propuesto muchas teorías para explicar la cooperatividad. A continuación se discutirán dos teorías recientes, las que han desempeñado un papel importante en la comprensión del funcionamiento de las enzimas alostéricas.

## MODELO ALOSTÉRICO

En 1965 Monod, Wyman y Changeaux propusieron una hipótesis, llamada ***modelo alostérico***, para explicar la cooperatividad. Su modelo se basa sobre las suposiciones siguientes:

1) Las proteínas son oligómeros, es decir, contienen dos o más subunidades.
2) Cada molécula de proteína puede existir en cualquiera de dos estados, llamados T (tenso) y R (relajado), los cuales se hallan en equilibrio.
3) En ausencia de moléculas de sustrato el estado T es preferente. Cuando hay moléculas de sustrato unidas a la enzima, el equilibrio se desplaza en forma gradual al estado R, el cual tiene mayor afinidad por el ligando.
4) Todos los sitios de unión de cada estado son equivalentes y tienen constantes de unión idénticas con los ligandos.

En la **Figura 9-30** se muestra el modelo dev dos estados de Monod, Wyman y Changeaux de la unión del oxígeno con la hemoglobina.

La constante de equilibrio K de los dos estados en ausencia de oxígeno está dada por:

$$K = [T]/[R]$$

Como el valor de K es grande, el equilibriop favorece el estado T y sólo están presentes cantidades insignificantes del estado R. En presencia de oxígeno el equilibrio se desplaza en forma gradual al estado R, ya que en éste la afinidad por el oxígeno es mayor. Cuando cuatro moléculas del ligando se hallan virtualmente unidas todas las moléculas de hemoglobina se encuentran en el estado R, el cual corresponde a la configuración de la oxihemoglobina. La partición entre los estados R y T en los diversos grados de saturación del ligando está dada por las ecuaciones siguientes.

$K_1 = Ka$
$K_2 = K_1a = Ka^2$
$K_3 = K_2a = Ka^3$
$K_4 = K_3a = Ka^4$

donde a representa la ventaja relativa del estado R sobre el equilibrio R-T por cada molécula unidad de $O_2$. Por consiguiente, se escribe:

$a = K_R / K_T$

donde $K_R$ y $K_T$ son las constantes de equilibrio que se definen en la **Figura 9-30**.

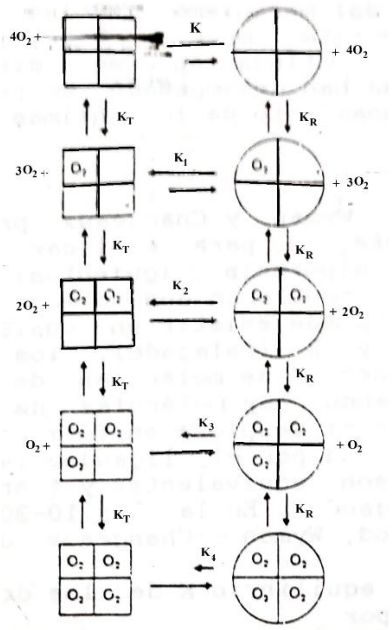


**Figura 9-30:** Modelo de dos estados de Monod, Wyman y Changeaux, de la unión de oxígeno con la hemoglobina. Los cuadrados representan el estado tenso, los cuartos de círculo representan el estado relajado.

Sobre la base de este modelo, la curva sigmoide puede explicarse razonablemente bien. En la **figura 9-31** se muestra que la curva sigmoide puede analizarse en términos de la unión de los estados R y T.

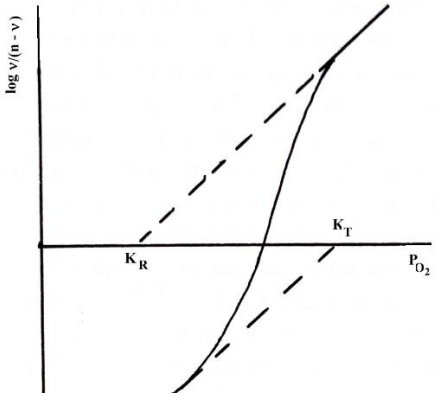



**Figura 9-31:** Gráfico del log ν/(n - ν) en función de la presión parcial de oxígeno para la hemoglobina con la determinación de $K_R$ y $K_T$.

Es muy importante advertir que, si la hemoglobina siempre estuviera por completo en el estado T, su unión de oxígeno, aunque débil, sería completamente no cooperativa y sólo se caracterizaría por $K_T$. Por el contrario, si la hemoglobina siempre estuviera por completo en estado R, su unión con oxígeno, aunque fuerte, también sería totalmente no cooperativa y sólo se caracterizaría por $K_R$. Esta no cooperatividad es un resultado del hecho de que en cualquier molécula dada de hemoglobina el modelo alostérico es el que dicta si todas las cuatro unidades deben estar en estado T o en el R, es decir, en el estado $T_4$ o $R_4$. se consideran inexistentes las formas mixtas tales como $R_3T$ o $R_2T_2$. Por esta razón el modelo suele recibir el nombre de "concertado", de "todo o nada" o de "simetría concervada".

En consecuencia, la cooperatividad es el resultado de un equilibrio libre entre los estados R y T, que se rige por el valor de K y la concentración de oxígeno presente. Por lo tanto, a medida que se añade oxígeno a una solución que contiene moléculas de hemoglobina, de preferencia se une a las moléculas del, estado R, ya que $K_R > K_T$, reduciendo así la concentración de moléculas de hemoglobina en estado R libres de oxígeno. Como debe mantenerse el equilibrio entre las moléculas en estado T y en estado R, algunas moléculas del estado T pasan al estadp R, o sea, el estado de alta afinidad por el oxígeno.

## MODELO DEL AJUSTE INMDUCIDO

En el modelo alternativo que sugirieron Koshland, Némethy y Filmer, se supone quer la afinidad de los sitios vacantes por un ligando en particular cambia en forma progresiva conforme se cargan los otros. De nuevo, con referencia a la unión del oxígeno a la hemoglobina, esto significa que cuando una molécula de oxígeno se une a un sitio vacante de una de las cuatro subunidades, la interacción causa que se modifique la conformación, lo cual a su vez afecta la constante de unión de los otros tres sitios vacantes (**Figura 9-32**). Debido a esto el modelo recibe el nombre de ***modelo del ajuste inducido***.

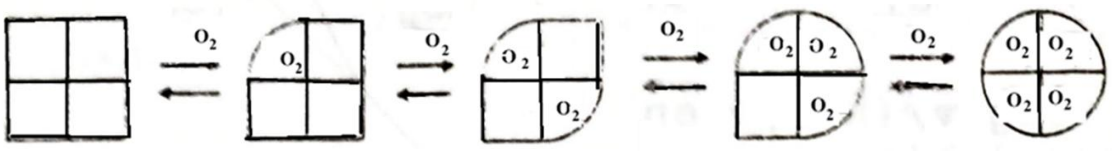



**Figura 9-32:** Modelo del ajuste inducido. Los cuadrados representan al estado tenso, los cuartos de círculo al estado relajado.

A diferencia del mecanismo concertado que se propone en el modelo alostérico, el modelo del ajuste induciudo involucra un mecanismo secuencial en el cual pueden haber tetrámeros que estén formados tanto por estados T como R del tipo $R_3T$ o $R_2T_2$. De nuevo, mediante este enfoque, se obtiene una curva sigmoidal. En la **Figura 9-32** la constante de unión de las moléculas de oxígeno aumenta de izquierda a derecha.

En la actualidad los bioquímicos y biólogos moleculares utilizan ambos modelos en el estudio de enzimas y aún no queda claro cuál es el preferente en el caso de las hemoglobina. En ciertos casos, el modelo de ajuste inducido aventaja al modelo alostérico en lo que respecta a que también explica la ***cooperatividad negativa***. La cooperatividad negativa significa que los cambios conformacionales inducidos como resultado de la primera unión del ligando harían que el segundom ligando se una con ***menos*** facilidad. La gliceraldehido-3-fosfatodeshidrogenmasa, una enzima importante en la glicólisis, exhibe este comportamiento interesante, al igual que muchas otras enzimas. En cualquier caso, los dos modelos han permitido que los bioquímicos y biólogos moleculares tengan un conocimiento más profundo de la estructura y función de muchas enzimas.

## TRANSMISIÓN INTRAMOLECULAR DE LA INFORMACIÓN SOBRE LA OCUPACIÓN DE LUGARES DE UNIÓN.

Por último, se plantea la pregunta: si en la molécula de hemoglobina los cuatro grupos hemo se hallan bien ocupados entre sí, como lo demuestra la difracción de rayos X, entonces, ¿cómo pueden transmitir información referente a la unión de oxígeno? Resulta razonable suponer que la comunicación entre los grupos hemo llamada “interacción hemo-hemo”, probablemente tiene lugar mediante cierto tipo de cambio conformacional de la molécula. Desde hace mucho se ha observado que la desoxihemoglobina y la oxihemoglobina forman cristales diferentes y mediante estudios cristalográficos de rayos X se ha mostrado sin duda que hay diferencias estructurales entre la hemoglobina completamente oxigenada y la hemoglobina completamente desoxigenada. En la actualidad se está dedicando mucho trabajo con el fin de comprender la forma en que la unión de $O_2$ a un grupo hemo puede provocar dichos cambios estructurales profundos de una subunidad a otra. Parece que la naturaleza ha generado un mecanismo de lo más ingenioso respecto de la cooperatividad en la hemoglobina. El ion $Fe^{+2}$ de la desoxihemoglobina se halla en estado de alto spin y su tamaño es demasiado grande para encajar en el anillo porfirínico del hemo (**Figura 9-33**). Al unirse al $O_2$ el ion $Fe^{+2}$ se vuelve de bajo spin y su tamaño se contrae lo suficiente para encajar en el plano del anillo porfirínico, una distribución que es energéticamente más favorable. Este movimiento del ion $Fe^{+2}$ arrastra al ligando histidina con él y provoca la cadena de eventos que finalmente conducen a los cambios conformacionales de todoa la molécula.

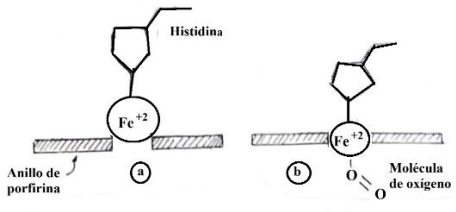


**Figura 9-33:** Diagrama esquemático de los cambios que ocurren cuando el grupo hemo de la hemoglobina se une a una molécula de oxígeno (a): grupo hemo de la desoxihemoglobina. Se considera que el radio del ion $Fe^{+2}$ es demasiado grande para poder caber en el anillo de porfirina. (b): cuando el $O_2$ se une al $Fe^{+2}$ el ion se contrae y puede entrar en el plano del anillo. Este hundimiento del ion dentro del anillo arrastra al residuo de histidina hacia el anillo y de este modo induce una secuencia de cambios estructurales de una subunidad a otra. Aun cuando los detalles de los cambios no están claros, se supone que ésta es la forma en que un grupo hemo transmite la información de su interacción con una molécula de oxígeno a otro grupo hemo. Los cambios estructurales también causan profundos efectos sobre la afinidad de los grupos hemo restantes por las moléculas de oxígeno.

# 10
# CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS

## LEYES DE LA ELECTROLISIS

## TIPOS DE CONDUCTORES

Las sustancias sólidas y líquidas que pueden conducir a la electricidad se dividen de un modo general en cuatro categorías:

-***Los conductores metálicos o electrónicos***, en los cuales el transporte de electricidad se efectúa por electrones. Un metal está constituído por una red relativamente rígida de iones positivos y una cantidad de electrones móviles separados de los iones. Cuando se aplica un potencial eléctrico, los electrones se ven forzados a moverse en una dirección, mientras que los iones positivos permanecen quietos; la corriente eléctrica se produce sin movimiento apreciable de materia. Puesto que los electrones portan carga negativa, el sentido en el cual se desplazan es opuesto al convencionalmente dado de corriente positiva.

Los conductores metálicos son malos conductores a temperaturas elevadas ya que es más dificil para los electrones atravesar la estructura cristalina cuando los átomos que la forman están en movimiento térmico más activo.

-***Los conductores electrolíticos o electrólitos***[25], que se diferencian de los metálicos en que la corriente eléctrica es transportada por iones y no por electrones. La aplicación de un potencial eléctrico provoca el movimiento de los iones positivos y negativos: los positivos se mueven en el sentido convencional de la corriente y los negativos en sentido opuesto. Consecuentemente, el paso de una corriente eléctrica a través de un electrólito se acompaña de movimiento de materia, el cual se manifiesta por cambios de concentración, y a veces por separación visible de material en los puntos donde la corriente eléctrica entra o sale del electrólito. Los electrólitos pueden ser sales e hidróxidos fundidos, o sales, ácidos o bases disueltos en un solvente adecuado, generalmente agua.

Los conductores electrolíticos se vuelven mejores conductores al elevarse la temperatura, ya que los iones pueden moverse a través de la solución más rápidamente a temperaturas más elevadas cuando la viscosidad es menor y hay menos solvatación de los iones.

-***Semiconductores***. Esta conductividad es debida a los electrones (semiconductores n) o huecos positivos (vacancias de electrones, semiconductores p) que ocupan una banda incompleta de energíay que están separados de la banda completa superior por una energía del orden de $k_BT$, a temperatura ambiente. La conductividad de los semiconductores aumenta exponencialmente con la temperatura.

-***Condutores gaseosos***: en los cuales los elementos conductores son iones gaseosos y electrones.

## ELECTRÓLISIS

Para permitir el paso de la corriente a través de un electrólito se introducen en la solución dos trozos adecuados de metal o carbón, denominados ***electrodos***, los que se conectan a una fuente externa de ***fuerza electromotriz (fem)***. Se llama electrodo positivo o ***ánodo*** (del griego ἀνα, *ana*: ascendente) al electrodo por donde entra la corriente positiva (convencional) a la solución (es decir, por donde salen de la soluciónlos electrones). El electrodo negativo o ***cátodo*** (del griego *κατα, cata*: descendente) es aquél por donde entran los electrones a la solución (o por donde sale la corriente convencional positiva). Ver **Figura 10-1**. Los iones positivos, que se mueven hacia el cátodo, se denominan ***cationes***, y los negativos, que se mueven hacia el ánodo, ***aniones***. La función de la fem aplicada es dirigir los iones a los electrodos y también provocar el movimiento de los electrones del ánodo hacia el cátodo por fuera de la celda, como se ve en la **figura 10-1**.

[25] O ***electrolitos.***

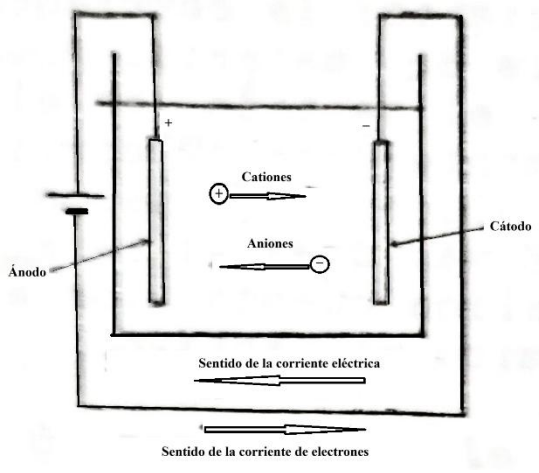



**Figura 10-1**: Paso de corriente y electrones.

En los electrodos se produce la transferencia de electrones entre la solución y los conductores externos. En el cátodo, los cationes toman electrones, neutralizando su carga positiva (reduciéndose), provocando el depósito de metal neutro o desprendimiento de hidrógeno gaseoso. Cuando los aniones llegan al ánodo, pierden electrones que son transferidos al electrodo, provocando la oxidación de los aniones. Esto origina la aparición de halógenos gaseosos, oxígeno u otros productos de oxidación. Algunos aniones como sulfato y nitrato no se descargan en soluciones acuosas, de modo que se produce en el ánodo un proceso asociado de oxidación: puede desprenderse oxígeno por descomposición del agua:

$$H_2O \rightarrow 0{,}5O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$$

o puede oxidarse el metal del electrodo. Los metales atacables, tales como cobre, zinc o cadmio, se disuelven cuando se emplean como ánodos, mientras que otros metales como oro o platino son inatacables en solución acuosa:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Los iones que están en mayor cantidad en la solución son los que mayoritariamente transportan la corriente en la solución, aunque pueden no ser los que reaccionen en el electrodo. Por ejemplo, en una solución de sulfato de sodio, los iones $SO_4^=$ y $Na^+$ son los que transportan la corriente en el seno de la solución, pero como ninguno de los dos se descarga en solución acuosa, el intercambio de electrones lo hace el ión $H^+$ en el cátodo y el $OH^-$ en el ánodo, desprendiendo hidrógeno y oxígeno gaseosos, respectivamente.

## LEYES DE FARADAY

La descomposición de las soluciones electrolíticas por medio de la corriente eléctrica como se vio en el punto anterior, se denomina ***electrólisis***. Al estudiar los fenómenos de la electrólisis, M. Faraday (1833) descubrió ciertas relaciones entre la cantidad de electricidad que pasa a través de un electrólito y la cantidad de cualquier material depositado en el electrodo. La cantidad de electricidad Q es igual al producto de la intensidad de corriente por el tiempo durante el cual pasa:

$$Q = I.t \text{ (C= Coulomb)} \qquad (10\text{-}1)$$

Las dos leyes de Faraday son:

***-La magnitud de la transformación química producida por una corriente eléctrica, es decir, la cantidad de cualquier sustancia depositada o disuelta, es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado.***

***-Las cantidades de sustancias diferentes que se depositan o se disuelven por el paso de la misma cantiadad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.***

La combinación de las dos leyes lleva la conclusión de que el peso w del material depositado o disuelto en un electrodo es proporcional a I.t.Eq, donde Eq es el peso equivalente del material, I la intensidad de corriente

(A= Ampère) y t el tiempo (s) transcurrido, pudiéndose escribir:

$$w = \frac{I.t.Eq}{F} \qquad (10\text{-}2)$$

donde **F** es una constante de proporcionalidad igual a la carga portada por un mol de electrones ($F = N_A.e$ = 96495,6 ± 1,1 C ≈ 96500 C), denominada ***"Constante de Faraday"***.

La ecuación (10-2) es válida en todas circunstancias, siempre que se emplee el peso equivalente correcto, incluso cuando la reacción electródica no conlleve el desprendimiento de materia, como en la reacción

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Cuando en un electrodo se producen simultáneamente dos o más procesos, la ley de Faraday se cumple si se suman los equivalentes totales reaccionantes (es decir, para todas las reacciones simultáneas). Por ejemplo, a veces el depósito de un metal como zinc o níquel puede estar acompañado por desprendimiento de hidrógeno.

## CONDUCTIVIDAD

La resistencia eléctrica de un conductor uniforme es directamente proporcional a su longitud *l* e inversamente proporcional a la superficie de su sección A:

$$R = \frac{r\mathit{l}}{A} = \frac{\mathit{l}}{\kappa A} \qquad (10\text{-}3)$$

donde la constante de proporcionalidad r es la ***resistencia específica*** (Ω.cm; Ω = Ohm) y κ = 1/r es la ***conductividad específica***, medida en $S.cm^{-1}$ (S = Siemens = $\Omega^{-1}$ es la unidad SI de conductividad). La resistencia específica es la resistencia de un cubo unitario de material de 1 cm de lado. Las resistencias específicas de varios materiales se muestran en la **Tabla 10-I**. La resistencia de los metales a temperaturas cercanas al cero absoluto puede ser sumamente baja, por ejemplo, la del mercurio a 3 K, es menor que $10^{-8}$ Ω.cm.

Tabla 10-I
Resistencia de conductores típicos

| Material | T (°C) | r (Ω.cm) |
|---|---|---|
| Ag | 0 | $1,4068x10^{-6}$ |
| Cu | 0 | $1,561x10^{-6}$ |
| Al | 0 | $2,564x10^{-6}$ |
| Fe | 0 | $9,070x10^{-6}$ |
| Pb | 0 | $20,480x10^{-6}$ |
| Hg | 0 | $95,85x10^{-6}$ |
| $NaNO_3$ fundido | 500 | 0,568 |
| $ZnCl_2$ fundido | 500 | 11,93 |
| KCl 1M | 25 | 8,93 |
| KCl 0,001 M | 25 | 6810 |
| Acido acético 1M | 18 | 757,5 |
| Ac. acético 0,001 M | 18 | 24400 |
| agua | 18 | $2,5x10^7$ |
| xileno | 25 | $7x10^{18}$ |

Las resitencias pueden ser determinadas por medio de un puente de Wheatstone en el cual una resistencia desconocida es balanceada contra una resistencia conocida. Se emplea corriente alterna en la medida de resistencias de las celdas conteniendo soluciones electroliticas, y electrodos platinizados, para que la electrólisis que ocurre cuando la corriente pasa en una dirección se invierta al cambiar de signo la corriente. El recubrimiento de negro de platino, producido por depósito electrolítico a partir de solución de ácido cloroplatínico (o ácido hexacloroplatínico $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$), adsorbe gases y cataliza la reacción. De esta forma se evita la formación de una película de gas no conductor.

Para poder determinar directamente la conductividad específica, sería necesario construir una celda de conductividad con electrodos de 1 $cm^2$ de área separados por una distancia de 1 cm, rodeados por paredes planas paralelas, lo que es extremadamente difícil. Sin embargo, esto no es necesario, ya que es posible determinar un factor C, llamado ***"constante de la celda"***, para cualquier celda de conductividad, de modo que la

conductividad específica κ pueda calcularse mediante la relación:

$$\kappa = C/R \qquad (10\text{-}4)$$

donde R es la resistencia de la celda. la constante C se determina experimentalmente con una solución patrón de conductividad específica conocida, generalmente de KCl, ya que esta sal puede obtenerse en forma muy pura (v. Tabla 10-II).

Se han determinado conductividades específicas de algunas sustancias, comparándolas cuidadosamente con la del mercurio líquido, que se estudió en relación con la redefinición del Ohm.

Tabla 10-II

Conductividad específica de soluciones acuosas de KCl y NaCl a 25 °C ($Scm^{-1}$)

| C (M) | KCl | NaCl | C | KCl | NaCl |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 0,05940 | 0,04681 | 0,02 | 0,002767 | 0,002315 |
| 0,2 | 0,02484 | 0,02034 | 0,01 | 0,001413 | 0,001185 |
| 0,1 | 0,01288 | 0,01067 | 0,005 | 0,0007177 | 0,0006032 |
| 0,05 | 0,006668 | 0,005553 | 0,001 | 0,0001469 | 0,0001237 |

## CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE

La conductividad equivalente Λ se obtiene multiplicando la conductividad específica por el volumen *V* en mL que contenga un equivalente gramo del soluto, es decir, por 1000/C, donde C es la concentración en equivalentes gramo por litro:

$$\Lambda = V.\kappa = \frac{1000.\kappa}{C} \qquad (10\text{-}5)$$

de donde la conductividad equivalente tiene las unidades de $S.cm^2.Equiv.^{-1}$.

## CONDUCTIVIDAD DE DIFERENTES ELECTRÓLITOS

La **Tabla 10-III** muestra las conductividades equivalente y específica de distintas soluciones acuosas de cloruro de potasio a 25 °C. Puede observarse que cuando se aumenta diez veces el volumen y se disminuye el número de equivalentes por mL a un décimo, la conductividad especifica disminuye su valor casi aproximadamente un décimo. Por otro lado, la conductividad equivalente sólo cambio ligeramente, pero aumenta, y se aproxima a un valor límite a dilución infinita.

Tabla 10-III

Conductividad de cloruro de potasio acuoso a 25 °C

| C (Eq/L) | *V* ($cm^3$) | κ (S/cm) | Λ($S.cm^2.Equiv.^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 1000 | 0,1119 | 111,9 |
| 0,1 | 10.000 | 0,01289 | 128,9 |
| 0,01 | 100.000 | 0,001413 | 141,3 |
| 0,001 | $10^6$ | 0,0001469 | 146,9 |
| 0,0001 | $10^7$ | 0,00001489 | 148,9 |

La conductividad equivalente de diversos electrólitos se muestra en la **Figura 10-2** graficada contra la raÍz cuadrada de la concentración. Si se extrapola a dilución infinita, se obtiene $\Lambda_o$, que es el valor límite o conductividad equivalente a dilución inifinita. Esto corresponde a la conductividad cuando los iones están tan separados que no reaccionan ni ejercen influencia entre sí, al moverse hacia los electrodos. Es importante recordar que al referirse a $\Lambda_o$ como la conductividad a dilución infinita, ésta no es la conductividad del solvente puro. En trabajos de mucha exactitud, es necesario, particularmente a concentraciones bajas, restar la conductividad del disolvente puro de la de la solución, para poder obtener la del electrólito:

$$\kappa_{soluto} = \kappa_{solución} - \kappa_{solvente} \qquad (10\text{-}6)$$

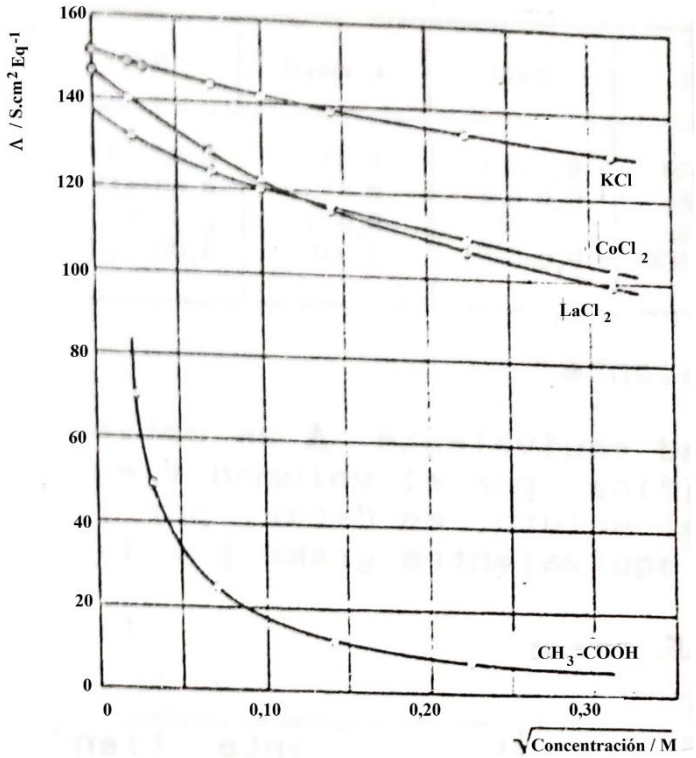



Figura 10-2: Conductividad equivalente de diversos electólitos.

El agua más pura tiene una resistencia específica de cerca de 20 millones de Ω.cm, pero es difícil obtener y almacenar agua con mucho más de 1.000.000 Ω.cm, debido a la absorción de anhidrído carbónico y de otros gases presentes en la atmósfera, así como álcalis y otros electrolitos del recipiente de vidrio que la contenga. El agua destilada ordinaria, en equilibrio con aire, tiene una resistencia especifica de cerca de 100.000 Ω.cm.

Puede verse que la gráfica de Λ vs. √C es bastante lineal en los llamados electrólitos fuertes, mientras que los denominados electrólitos débiles producen curvas, como la del ácido acético en la **Figura 10-2**.

El ácido acético se disocia más a mayor dilución, aumentando considerablemente el número de iones total. En el caso de estos electrólitos débiles, no es posible extrapolar hasta dilución infinita para obtener la conductividad equivalente límite de la sustancia completamente disociada. Sin embargo, el valor de $\Lambda_o$ puede determinarse indirectamente, como se verá.

La **Tabla 10-IV** muestra conductividades equivalentes de diversos electrólitos a 25 °C.

Tabla 10-IV

Conductividades eqivalentes de diversos electrolitos a 25 °C (en $cm^2 equiv^{-1} \Omega^{-1}$)

| c(Eq/L) | NaCl | KCl | NaI | KI | HCl | AgNO3 | CaCl2 | NaAc* | HAc* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 126,5 | 149,9 | 126,9 | 150,3 | 426,1 | 133,4 | 135,8 | 91,0 | (390,6) |
| 0,0005 | 124,5 | 147,8 | 125,4 | - | 422,7 | 141,4 | 131,9 | 89,2 | 67,7 |
| 0,001 | 123,5 | 146,9 | 124,3 | - | 421,4 | 130,5 | 130,4 | 88,5 | 49,2 |
| 0,005 | 120,6 | 143,5 | 121,3 | 144,4 | 415,8 | 127,2 | 124,2 | 85,7 | 22,9 |
| 0,01 | 118,5 | 141,3 | 119,2 | 142,2 | 412,0 | 124,8 | 120,4 | 83,8 | 16,3 |
| 0,02 | 115,8 | 138,3 | 116,7 | 139,5 | 407,2 | 121,4 | 115,6 | 81,2 | 11,6 |
| 0,05 | 111,1 | 133,4 | 112,8 | 135,0 | 399,1 | 115,7 | 108,5 | 76,9 | 7,4 |
| 0,1 | 106,7 | 129,0 | 108,8 | 131,1 | 391,3 | 109,1 | 102,5 | 72,8 | 5,2 |

## DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA CONCENTRACIÓN. ECUACIÓN DE ONSAGER

La conductividad de una solución depende de dos factores: el número de iones presentes y su velocidad. En el caso de electrólitos fuertes, que no formen pares de iones, el número de iones formados por cada mol agregado no varía con la concentración total (puede hacerlo en el caso de formación de pares de iones

o cuando el electrólito es débil), de modo que la causa principal del descenso de la conductividad equivalente al aumentar la concentración debe ser originada en el descenso de la velocidad de los iones. Es decir, en los electrólitos fuertes en los cuales no se forman pares iónicos, el grado de ionización $\alpha = 1$ en todas las concentraciones.

Se define el grado de ionización como $\alpha$ = (número de partículas disociadas) / (número de partículas introducidas en el sistema).

La explicación se produce sobre la base de la teoria de la atracción interiónica, que se aplica a todos los electrólitos, pero cuya importancia reside principalmente en su aplicación a los electrólitos fuertes.

La base de esta teoría, en su forma más simple, es que en una solución diluida los iones se encuentran relativamente separados de modo que ejercen muy poca influencia entre sí. Sin embargo, a medida que la concentración aumenta y los iones se aproximan, la atracción entre iones de carga opuesta determina una disminución de sus velocidades y por consiguiente una disminución de la conductividad equivalente de la solución.

El tratamiento cuantitativo de la teoria de la atracción interiónica se debe principalmente a los trabajos de P. Debye y E. Hückel (1923), y de L. Onsager (1926). La idea fundamental es la formación de la atmósfera iónica (cuyo concepto se vió al tratar el coeficiente de actividad de los electrólitos). Cuando se aplica una fuerza electromotriz externa (fem) de modo que los iones estén obligados a moverse, las atmósferas iónicas de cargas opuestas necesitan algún tiempo para reajustarse, resultando así que el ion central tiene a alejarse de su atmósfera (**Figura 10-3).**

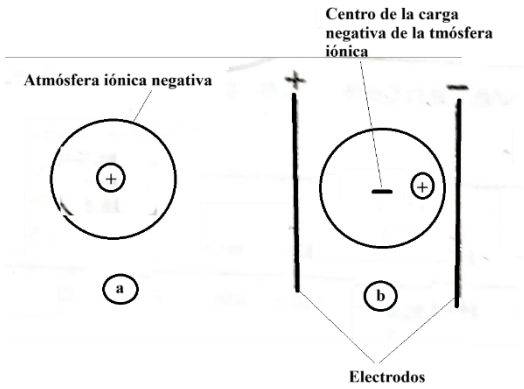



Figura 10-3: Origen del efecto de asimetría :(a) atmósfera iónica simétrica en ausencia de una fem aplicada, (b) atmósfera asimétrica al aplicar una fem.

Como el ion y su atmósfera tienen cargas opuestas, se produce una atracción electrostática entre ellos, lo que determina un retardo en el movimiento del ión. Este efecto sobre la velocidad del ión se conoce como ***efecto de asimetria*** *(*o ***efecto de relajación****)*, debido a que se origina en una falta de simetría en la atmósfera de un ión en movimiento, asimetría que resulta de la lentitud de reajuste (o ***"relajación"***) de la atmósfera iónica.

P. Debye y K Falkenhagen (1928) predijeron que el efecto de asimetría llevaría a una variación de la conductividad de una solución en función de la frecuencia de variación de la fuente de corriente alternada usada en la medición. A frecuencias bajas, del orden de $10^3$ Hz, que son de uso habitual, las oscilaciones del campo son lo suficientemente lentas como para que la asimetría (o distorsión) de la atmósfera iónica pueda oscilar con las variaciones del campo aplicado. Si se aumenta la frecuencia lo suficiente, las alternancias se producirán con demasiada rapidez para que se produzca cualquier distorsión de modo que el efecto de asimetría estará ausente. En consecuencia, la fuerza retardadora de los iones, debido a dicho efecto, desaparecerá a frecuencias altas de corriente alternada y la conductividad de la solución será mayor que a frecuencias bajas. Este fenómeno, conocido como la ***dispersión de conductividad***, se ha observado experimentalmente. Hasta frecuencias de $10^6$ Hz la conductividad es independiente de la frecuencia, pero a frecuencias superiores aumenta hacia un valor límite que representa la ausencia completa del efecto de asimetría. Cuanto mayor sea la concentración de la solución y la carga de los iones, tanto mayor será la frecuencia a la cual comienza a notarse el aumento de conductividad.

Otro factor que determina el retardo del movimiento iónico es la tendencia de la fem aplicada a mover la atmósfera iónica de carga opuesta, con sus moléculas de agua de hidratación asociadas, en sentido opuesto al del movimiento del ión central. Se ejerce así una influencia adicional de retardo sobre el ión en movimiento, puesto que la atmósfera tiende a arrastrar al ión con ella. Este hecho se conoce como ***efecto electroforético***, porque tiene cierta semejanza con el que se opone al movimiento de una particula coloidal en un campo eléctrico.

Si se expresan las magnitudes de estos efectos en función de las propiedades de los iones y del

solvente, y se supone que la ionización es completa, se puede deducir la ecuación siguiente para un electrolito fuerte 1:1:

$$\Lambda = \Lambda_o - \left[ \frac{8{,}24}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} + \frac{8{,}20\times10^5\,\Lambda_o}{(\varepsilon T)^{3/2}} \right]\sqrt{C} \qquad (10\text{-}7)$$

donde ε es la constante dieléctrica del solvente y η su viscosidad en Pa.s., T es la temperatura absoluta y C la concentración en equiv.g/L. Esta ecuación se conoce como ***Ecuación de Onsager***, y explica la disminución de la conductividad equivalente desde su valor límite $\Lambda_o$ a medida que aumenta la concentración. El primer término dentro del corchete se debe al efecto electroforético y el segundo a la asimetría.

De los dos términos el primero es el mayor, excepto para soluciones de ácidos. Así, para el KCl 0,001 N a 25 °C, la conductividad equivalente es 2,95 $S.cm^2\ Equiv.^{-1}$ menor que a dilución infinita, y 1,90 de ésta es debida al efecto electroforético.

Nótese que la constante dieléctrica ε aparece en el denominador de ambos términos; esto significa que, en solventes de constante dieléctrica menor, como alcoholes, nitrometano, acetonitrilo, etc., la conductividad equivalente disminuye más rápidamente que en agua. Esto concuerda con el hecho de que un electrólito fuerte en agua puede comportarse como débil en otros solventes (V. **Figura 10-4**).

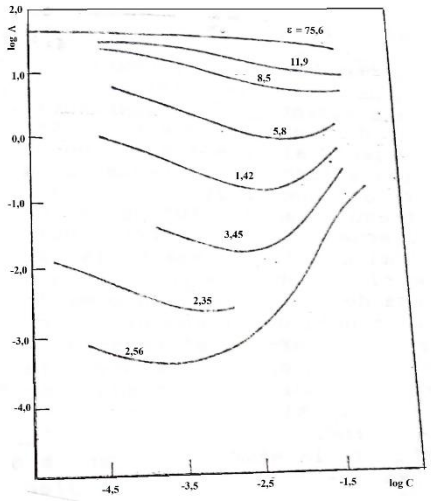



Figura 10-4: Influencia de la constante dieléctrica sobre la conductividad. Nitrato de tetraisoamilamonio en mezclas de agua y dioxano a 25 °C.

Para un dado solvente y una dada temperatura, la ecuación 12-7 puede escribirse:

$$\Lambda = \Lambda_o - (A + B.\Lambda_o)\sqrt{C} \qquad (10\text{-}8)$$

Para agua a 25 °C, A = 60,20 y B = 0,229. Esta ecuación muestra que, para electrólitos fuertes, la representación gráfica de Λ vs. √C debe dar una línea recta de pendiente $(A + B.\Lambda_o)$ (si el electrólito es 1:1). Esto puede verse en la **Figura 10-5**, donde la concordancia entre los puntos experimentales marcados con círculos, y la predicción de la ecuación de Onsager, marcada con las líneas punteadas, es excelente hasta C ≈ 0,003 N.

## ADITIVIDAD DE LAS CONDUCTIVIDADES IÓNICAS

La conductividad equivalente de un electrólito puede considerarse formada por la contribución $\lambda_+$ del catión y la $\lambda_-$ del anión:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (10\text{-}9)$$

donde las cantidades λ son las conductividades iónicas. En 1875, Kohlrausch examinó las conductividades equivalentes de muy variados electrólitos y concluyó que a ***dilución infinita*** los iones migran independientemente, de modo que la conductividad equivalente límite del electrólito es igual a la suma de las conductividades iónicas límites del catión y del anión:

$$\Lambda_o = \lambda_{o,+} + \lambda_{o,-} \qquad (10\text{-}10)$$

La conductividad iónica límite $\lambda_{o,i}$ es independiente de los otros iones en solución, pero la conductividad iónica $\lambda_i$ depende de la naturaleza y de la concentración de los otros iones presentes.

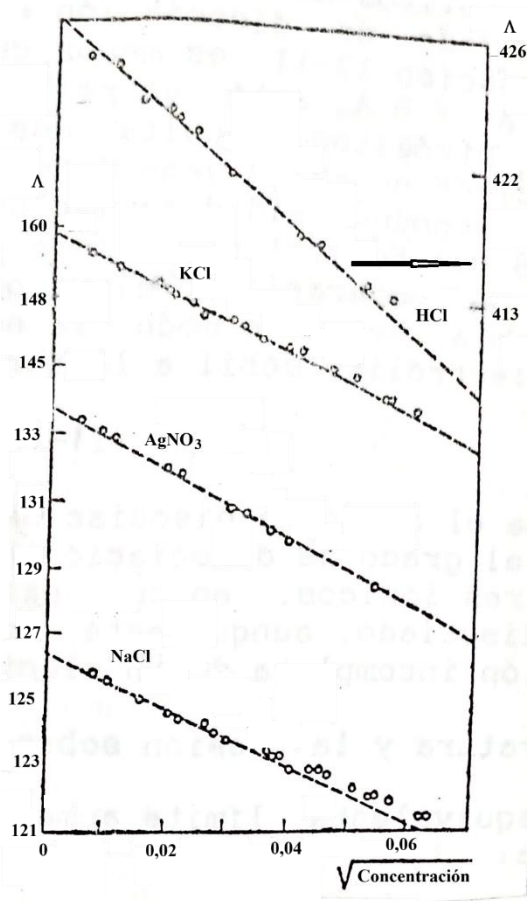



**Figura 10-5**: Prueba de la ecuación de Onsager.

La ley de Kohlrausch es útil para el cálculo de la conductividad equivalente límite de un electrólito débil, puesto que en este caso ésta no puede ser determinada por extrapolación directa.

## DISOCIACIÓN INCOMPLETA

En el caso en que el electrólito no se disocie completamente, se define a la fracción $\alpha$, llamada ***"grado de disociación"***, como la fracción del soluto que está disociada en iones libres capaces de transportar corriente a una dada concentración. Se puede demostrar que la forma más adecuada de la ecuación 10-8 es en este caso:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{\alpha C}\,] \qquad (10\text{-}11)$$

ecuación que es particularmente aplicable a electrólitos intermedios, como los que consisten en iones de valencia elevada, y a las solucioens en solventes de constante dieléctrica baja. Puesto que A, B y $\Lambda_o$ se pueden considerar conocidos, será posible resolver la ecuación 10-11 para calcular el grado de disociación $\alpha$ del electrólito a cualquier concentración C. En la práctica es conveniente hacerlo por una serie de aproximaciones, porque en la ecuación 10-11 figura $\alpha^{3/2}$, de modo que es efectivamente de tercer orden.

En el caso de electrólitos débiles, como los ácidos y bases orgánicos débiles, el grado de disociación es pequeño, y el factor $(\alpha C)^{1/2}$ en la ecuación 10-11 es menor que 0,01. Además, puesto que la cantidad $A + B.\Lambda_o$ está entre 80 y 150 para la mayor parte de los electrólitos, resulta que el término de corrección $(A + B.\Lambda_o)(\alpha C)^{1/2}$ no es en general mayor que 1,5 para un electrólito débil. La conductividad equivalente límite es de alrededor de 250 a 400 $S.cm^2.Eqiv.^{-1}$ para bases y ácidos, respectivamente, de modo que en comparación, el valor del término de corrección es despreciable. De este modo la ecuación 10-11 se puede reducir para un electrólito débil a la forma aproximada:

$$\Lambda \approx \alpha.\Lambda_o \qquad (10\text{-}12)$$

de donde puede deducirse el grado de disociación.

En algunos casos, el grado de disociación puede relacionarse con la formación de pares iónicos, en cuyo caso el electrólito está incompletamente disociado, aunque esté completamente ionizado, o con la ionización incompleta de un electrólito potencial.

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN SOBRE LA CONDUCTIVIDAD

La conductividad equivalente límite aumenta al elevarse la temperatura en la forma:

$$\Lambda_{o,t} = \Lambda_{25°C,o}[1 + x(t - 25)] \qquad (10\text{-}13)$$

donde t es la temperatura en °C y *x* una constante para cada electrólito, que vale entre 0,019 y 0,021 para sales, ≈ 0,016 para ácidos y ≈ 0,018 para bases. Para $H^+$, $x = 0{,}0142$, para $OH^-$ $x = 0{,}016$ y para otros iones entre 0,018 y 0,022.

A mayor conductividad equivalente iónica ($\lambda_i$), menor valor de *x*, por lo que la diferencia en conductividad entre los iones se va haciendo menor al aumentar la temperatura. La ecuación anterior es aproximadamente válida para electrólitos fuertes a concentraciones moderadamente altas.

En el caso de electrólitos débiles, Λ depende de α, por lo que al aumentar la temperatura la conductividad puede primero crecer y luego disminuir.

La presión altera ligramente a la conductividad equivalente, debido principalmente a la variación de la viscosidad del medio y consecuentemente la alteración de la velocidad y de allí la conductividad de los iones. La viscosidad de una solución acuosa diluida disminuye generalmente con el aumento de la presión, por lo que la conductividad aumenta, siempre que la presión no sea excesivamente elevada. El efecto es más marcado en un electrólito débil que en uno fuerte, porque el aumento de presión favorece a la disociación, por la electrostricción del solvente en presencia de iones, pero este efecto es inapreciable en los electrólitos fuertes.

## MOVILIDADES IONICAS

La velocidad de un ion en un campo eléctrico unitario, es decir, uno en el cual el potencial cambia en un volt/cm de distancia en la dirección del campo, se define como ***movilidad iónica***, u:

$$u = v/E \qquad (10\text{-}14)$$

$$E = \partial V/\partial x \qquad (10\text{-}15)$$

El método más directo para determinar las movilidades iónicas es medir la velocidad de una superficie intermedia entre dos soluciones electrolíticas en un tubo de sección uniforme a través del cual fluye una corriente. Por ejemplo, si una solución 0,1 N de KCl se coloca sobre una solución de $CdCl_2$ en un tubo, como se ilustra en la **Figura 10-6**, y se hace fluir la corriente I a través del tubo, los iones de potasio se moverán hacia arriba en dirección al electrodo negativo alejándose de su posición en el límite inicial. Estos serán seguidos por los iones $Cd^{+2}$ que se moverán más lentamente, de modo que no habrá ningún vacío en la columna del electrólito. Como la concentración del $CdCl_2$ arriba de la posición inicial ($c'_{CdCl_2}$) será diferente de la que se colocó inicialmente bajo la solución de KCl, habrá un cambio en la concentración del $CdCl_2$ en la posición límite inicial que estará representado por ////// en la **Figura 10-6**.

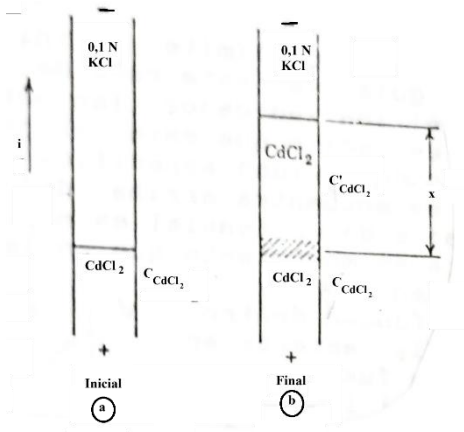



Figura 10-6: Determinación de la movilidad de los iones de potasio, según el método del límite móvil.

El límite entre ambas soluciones se desplaza con la velocidad de los iones $K^+$ en la solución de KCl, y de este modo, la movilidad u de los iones $K^+$ puede calcularse a partir de la distancia x que se desplazó el límite en el tiempo t, en un campo eleéctrico de fuerza $\partial E/\partial x$:

$$u = \frac{x}{t(\partial V/\partial x)} \qquad (10\text{-}16)$$

Se acostumbra a medir x en cm, t en s y $\partial E/\partial x$ en voltios/cm, de modo que la movilidad u estará dada en $cm^2V^{-1}s^{-1}$ en el sistema cgs, y en $m^2V^{-1}s^{-1}$ en el SI.

Si se pasa una corriente de I Ampères a través de un tubo conteniendo electrólito con sección transversal A, el cambio de potencial por unidad de distancia en el tubo puede calcularse con la ley de Ohm. Si la conductividad específica de la solución es κ, entonces:

$$V = R.I = \frac{Il}{\kappa.A} \rightarrow \quad E = \frac{V}{l} = \frac{I}{\kappa.A} \qquad (10\text{-}17)$$

donde *l* es la longitud del tubo. La densidad de corriente i es I/A $A/m^2$, de donde:

$$E = i/\kappa = \partial V/\partial x \qquad (10\text{-}18)$$

Para poder obtener un límite definido en movimiento, es necesario que el ion guía (en este caso del $K^+$) tenga una movilidad más alta que el ion indicador (en este caso, el $Cd^{+2}$).

La solución de cloruro de cadmio que está abajo del límite en movimiento tiene una conductividad específica menor que la de la solcíón de KCl que se encuentra arriba del límite. Puede entonces verse que la caída de potencial es mayor en la solución de $CdCl_2$ bajo el límite en movimiento que en la solución de KCl (v. **Figura 10-7)**. Consecuentemente, si los iones $K^+$ se difunden dentro de la solución de $CdCl_2$, estarán en un campo eléctrico más fuerte y se acelerarán alcanzando el límite. Si los iones $Cd^{+2}$ se difunden más allá del límite, en la solución de KCl, al estar en un campo eléctrico menor, se frenarán debido a su menor movilidad y serán alcanzados por el límite. Este efecto de ***"ajuste"*** conserva el límite bastante definido.

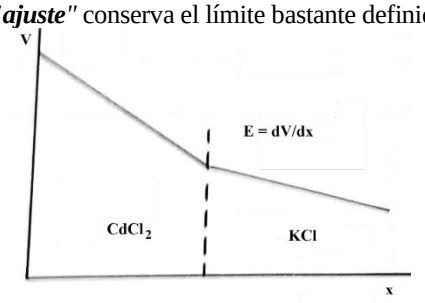



**Figura 10-7**: perfil de potencial en el tubo. $E_1 > E_2$.

## RELACIÓN ENTRE LA MOVILIDAD Y EL COEFICIENTE DE FRICCIÓN IÓNICA

Las movilidades de los iones a dilución infinita pueden ser interpretados en función del coeficiente friccional *f* del ión:

$$f = 6\pi\eta r \qquad (10\text{-}19)$$

donde η es la viscosidad del medio y r el radio de la entidad cinética, es decir, el ión con su capa de hidratación primaria.

Cuando se aplica un campo eléctrico a una solución electrolítica, cada ión es acelerado hasta que alcanza una velocidad *v* en donde el producto de la fricción *f* por la velocidad es igual a la fuerza del campo según la carga del ión:

$$f.v = ZeE \qquad (10\text{-}20)$$

en donde Z es la valencia del ion. Puesto que la movilidad eléctrica del ion es u = *v*/E, puede calcularse el coeficiente friccional del ion:

$$v/E = u = Ze/f \rightarrow f = \frac{ZE}{u} \qquad (10\text{-}21)$$

Los radios aparentes de los iones hidratados pueden calcularse empleando la ley de Stokes (ecuación 10-19). Resulta interesante que en los metales alcalinos y en los halógenos, los iones más pequeños son los que tienen menor movilidad. Esto es el resultado de la mayor intensidad del campo eléctrico en las proximidades de los iones con menor radio, que los hace estar más hidratados que los iones mayores, por interacción ión-dipolo. Esto hace que su radio efectivo en solución sea mayor y se mueva más lentamente que los iones mayores pero menos hidratados.

## ELECTROFORESIS

El método basado en el desplazamiento del límite puede ser empleado para el estudio de las mezclas de iones, que pueden ser del tipo macromolecular como las proteínas. El estudio de los coloides por este método se denomina ***electroforesis***.

Una de las aplicaciones más importantes de la electroforesis la constituye el análisis de las mezclas de coloides naturales como las proteínas, los polisacáridos y los ácidos nucleicos, y de los productos formados en el transcurso del fraccionamiento para obtener componentes puros. En los experimentos de electroforesis, se forman límites bien definidos entre la solución proteica y la solución reguladora en un tubo especial en U acondicionado con electrodos, siguiendo el movimiento de los límites con un sistema óptico de Schlieren, que detecta diferencias de índice de refracción.

Cuando se pasa una corriente eléctrica a través de una celda con solución de electrólitos enfriada desde el exterior, se establece un gradiente de temperatura en la celda -la temperatura es mayor en el centro de la celda y menor en las paredes-. Este gradiente de temperatura va acompañado normalmente por un gradiente de densidad que origina corrientes de convección. El agua tiene su máxima densidad a 4 °C, por lo que, si se trabaja a esta temperatura, se reducirán el gradiente de densidad y la convección. En soluciones acuosas diluidas, las temperaturas de máxima densidad son menores que 4 °C.

La **Figura 10-8** muestra un ejemplo de un modelo de electroforesis para plasma de sangre humana en una solución reguladora de dietilbarbiturato de sodio con fuerza iónica 0,10 y pH = 8,6 después de 150 min a 6,0 V/cm a 1 °C. Los gradientes del índice de refracción se consideran con respecto a la distancia en la celda, que está considerada en el eje horizontal. Se obtiene una gráfica en la parte de la celda donde la solución se mueve hacia abajo, y otra en la parte en que se mueve hacia arriba. Las posiciones de los límites inciales están marcados por las partes iniciales de las flechas. Las diversas proteínas son las albúminas $\alpha_1$, $\alpha_2$, β y γ globulinas y fibrinógeno ϕ. El área bajo la curva es casi proporcional a la concentración de la proteína productora de la curva. El límite ε en la sección descendente y el δ en la ascendente no son causados por componentes proteínicos, sino que están relacionados con los cambios en la concentración salina que ocurren en los experimentos de transferencia ordinaria cerca de la posición inicial.

La movilidad de los componentes, y la dirección de migración, pueden ser manipulados alterando el pH de acuerdo con los puntos isoeléctricos de los diversos componentes. Inclusive puede efectuarse la electroforesis sobre un medio inmovilizado con un gel, en el cual se va variando el pH en forma gradual de una punta a la otra de la celda. Cuando un componente llega a una zona en la cual el pH es igual a su punto isoeléctrico, se acumula allí y no sigue migrando, porque ya no tiene carga. Esta técnica se llama de ***"enfoque isoeléctrico"***.

Puesto que a un determinado pH es difícil que dos proteínas diferentes tengan el mismo tamaño, la

misma forma y la misma carga, en principio por electroforesis pueden separarse todos los componentes del sistema.

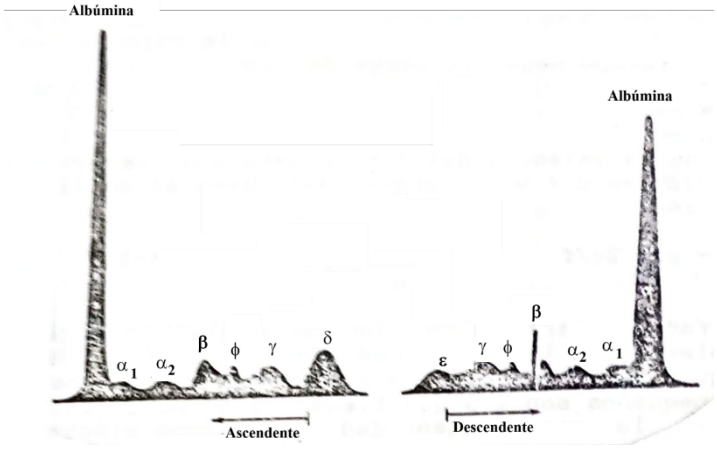



Figura 10-8: Modelos electroforéticos de Schlieren para plasma de sangre humana normal.

## MOVILIDADES DE LOS IONES HIDRÓGENO Y OXHIDRILO

Las movilidades de los iones $H^+$ y $OH^-$ son tan elevadas que debe existir un mecanismo diferente de transporte. La elevada movilidad del ión hidrógeno resulta porque el protón puede transferirse a lo largo de una serie de moléculas de agua adyacentes, sin el transporte real del ión hidrógeno. Esto se ilustra en la siguiente forma:

```
H+ → O-H...O-H...O-H'  →  H-O...H-O...H-O  → H+'
     |     |     |           |     |     |
     H     H     H           H     H     H
```

el ión $H^+$ se acerca a un grupo de moléculas de agua orientadas y se une a una de ellas, de modo que los enlaces covalentes (-) y los de hidrógeno(...) se intercambian, saliendo por el otro lado otro ión $H^{+'}$ diferente. La transferencia del ion oxhidrilo en sentido opuesto se ilustra con el siguiente mecanismo:

```
O- → H-O...H-O...H-O'  →  O-H...O-H...O-H → O-'
|      |     |     |      |     |     |      |
H      H     H     H      H     H     H      H
```

Debido a su pequeño radio ($10^{-15}$ m), los protones no existen "desnudos" en solución, sino que están fuertemente hidratados. Si la movilidad de los iones $H^+$ y $OH^-$ se miden en un solvente incapaz de formar parte de este tipo de cadena, entonces adopta valores semejantes a los de otros iones con el mismo volumen hidratado. El ***mecanismo*** descripto arriba se denomina ***"de Grothus"***.

## RELACIÓN ENTRE LAS MOVILIDADES IÓNICAS Y LA CONDUCTIVIDAD

La corriente total transportada por una solución de un electrólito que sólo tenga dos tipos de iones es igual a la suma de las corrientes llevadas por el catión y por el anión. Hay $Z_+c_+/1000$ equivalentes de cationes por $cm^2$, cuya valencia es $Z_+$ y su concentración molar $c_+$. Si el catión tiene la movilidad $u_+$, por un área A perpendicular al paso de la corriente eléctrica (v. **Figura 10-9**) pasarán en un segundo todos los cationes que estén hasta una distancia $u_+.E$ en una dirección y todos los aniones que estén del otro lado hasta una distancia $u_-.E$ en la otra dirección. El número de moles de cargas que pasan en un segundo por unidad de área será $(c_+Z_+u_+ + c_-Z_-u_-)E/1000$, que multiplicado por la constante de Faraday (carga por mol de electrones) da la cantidad de carga que pasa en un segundo por la unidad de área, es decir:

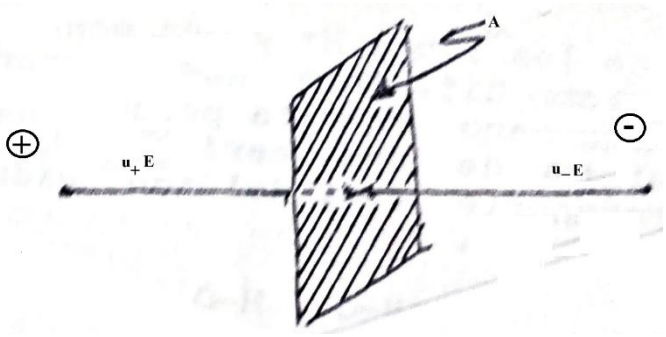



Figura 10-9: pasaje de iones a través de una superficie en la unidad de tiempo.

$$i = \frac{I}{A} = \frac{(c_+Z_+u_+ + c_-Z_-u_-)E.F}{1000} \qquad (10\text{-}22)$$

pero

$$V = R.I \;\; y \;\; R = \frac{l}{\kappa.A} \rightarrow \kappa = \frac{l}{R.A} = \frac{l}{\frac{V}{I}.A} = \frac{I.1}{A\frac{V}{l}} = E \rightarrow$$

$$\kappa = \frac{I}{A.E} = \frac{i}{E} \qquad (10\text{-}23)$$

y sustituyendo por (10-22):

$$\kappa = \frac{(c_+Z_+u_+ + c_-Z_-u_-)F}{1000} \qquad (10\text{-}24)$$

y si se define la concentración normal c como

$$c = c_+Z_+ = c_-Z_- \qquad (10\text{-}25)$$

entonces:

$$\kappa = \frac{(u_+ + u_-)F.c}{1000} \qquad (10\text{-}26)$$

por otro lado, introduciendo en la definición de la conductividad equivalente:

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{c} = F(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (10\text{-}27)$$

es decir:

$$\lambda_i = F.u_i \qquad (10\text{-}28)$$

lo que permite el cálculo de las conductividades iónicas límites de los iones individuales, mediante la extrapolación a dilución infinita de las movilidades medidas y la aplicación de la ecuación 10-28. Por otro lado, conociendo la conductividad equivalente límite de un ion, pueden obtenerse las demás por empleo de la teoría de Kohlrausch. En la Tabla 10-V se ven algunos valores de conductividades equivalentes límites de iones.

## NÚMERO DE TRANSFERENCIA O TRANSPORTE

Otra cantidad que se emplea frecuentemente al tratar con soluciones electrolíticas es el ***número de transferencia***. El número de transferencia $T_i$ del ión i es la fracción de la corriente total transportada por ese ión. Los iones que se mueven más rápido y/o están en mayor concentración transportan una fracción mayor de electricidad a través de la solución. La fracción de la corriente transportada por el ion i es:

$$T_i = \frac{Z_i C_i u_i}{\sum_j Z_j C_j u_j} \qquad (10\text{-}29)$$

Tabla 10-V

Conductividad equivalente límite de diversos iones $\lambda_0$ ($Scm^2Eq^{-1}$) a 25 °C y coeficiente de temperatura de la conductividad eléctrica $\alpha = (d\lambda_0/dt)/\lambda_{0,298}$.

| Cationes | $\lambda_{0,298}$ | $\alpha$ | Aniones | $\lambda_{0,298}$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^+$ | 349,8 | 0,014 | $OH^-$ | 197,6 | 0,018 |
| $Ag^+$ | 61,9 | 0,018 | $Br^-$ | 78,14 | 0,019 |
| $K^+$ | 73,5 | 0,017 | $Cl^-$ | 76,35 | 0,020 |
| $Na^+$ | 50,1 | 0,019 | $I^-$ | 76,85 | 0,020 |
| $NH_4^+$ | 73,7 | 0,018 | $NO_3^-$ | 71,4 | 0,019 |
| $½Ba^{2+}$ | 63,6 | 0,019 | $HCO_3^-$ | 44,5 | 0,020 |
| $½Ca^{2+}$ | 59,5 | 0,018 | $½CO_3^{2-}$ | 69,3 | 0,019 |
| $½Cu^{2+}$ | 55,0 | 0,024 | $½SO_4^{2-}$ | 80,0 | 0,021 |
| $½Zn^{2+}$ | 54,0 | 0,018 | $½CrO_4^{2-}$ | 83,0 | 0,021 |
| | | | $HCOO^-$ | 54,6 | 0,020 |
| | | | $CH3COO^-$ | 40,9 | 0,020 |
| | | | $C2H5COO^-$ | 35,8 | 0,020 |
| | | | $C6H5COO^-$ | 32,3 | 0,020 |

donde la suma se extiende a todos los iones presentes en la solución. Si se trata de una única sal, $Z_iC_i = C$ (concentración normal) y entonces:

$$T_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad (10\text{-}30)$$

y además puede verse que, en cualquier caso, $\Sigma T_i = 1$.

El número de transferencia se puede determinar directamente partiendo de la velocidad en un experimento de límite móvil o a partir de cambios de concentración electrolítica en experimentos de electrólisis. En la Tabla 10-VI pueden verse algunos números de transferencia o transporte.

Tabla 10-VI

Números de transporte de cationes en soluciones acuosas de electrólitos a 25 °C.

| | Concentración. equivalentes /L | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Electrólito | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0 |
| KCl | 0,489 | 0,490 | 0,490 | 0,490 | 0,490 | 0,491 |
| $K_2SO_4$ | 0,491 | 0,489 | 0,487 | 0,485 | 0,483 | 0,479 |
| $LaCl_2$ | 0,423 | 0,438 | 0,448 | 0,458 | 0,462 | 0,477 |
| $NH_4Cl$ | 0,491 | 0,491 | 0,490 | 0,491 | 0,491 | 0,491 |
| NaCl | 0,382 | 0,385 | 0,388 | 0,390 | 0,392 | 0,396 |

## DETERMINACIÓN DEL PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

Para el agua pura o para soluciones acuosas de baja fuerza iónica, las actividades pueden sustituirse por concentraciones para expresar el producto iónico:

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad (10\text{-}31)$$

Las concentraciones de estos iones en el agua pura pueden calcularse partiendo de sus conductividades eléctricas. A 25 °C, la conductividad específica $\kappa$ del agua más pura es de $5{,}5\times10^{-8}$ $S.cm^{-1}$. Las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo son, por supuesto, iguales y pueden calcularse empleando las movilidades iónicas límites:

$$\kappa = 5{,}5\times10^{-8} = F(u_{H^+} + u_{OH^-})[H^+]/1000$$

de donde:

$$[H^+] = \frac{(5{,}5\text{x}10^{-8}\ S.cm^{-1})(1000\ cm^3/L)}{(96500\ A.s.equiv^{-1})(568\ cm^2/V.s)} = 1{,}00\text{x}10^{-7}\ equiv/L$$

de donde $K_w = (10^{-7})^2 = 10^{-14}$ a 25 °C. El producto iónico del agua pesada, $D_2O$ a 25 °C es $1{,}54\text{x}10^{-15}$, mostrando que las propiedades de los compuestos isotópicos son similares, pero no iguales.

## CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES NO ACUOSAS

Cuando los electrólitos que se disocian completamente en agua se disuelven en solventes de baja constante dieléctrica, la atracción culómbica es suficiente para causar asociación iónica cuando la concentración de iones es extremadamente baja. La fuerza entre los iones es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio. De este modo, los electrólitos fuertes en agua pueden ser electrólitos débiles en otros solventes con menor constante dieléctrica. Entre los solventes que se han usado para estudiar las soluciones no acuosas de electrólitos, se encuentran los alcoholes, el amoníaco líquido, el dioxano, la acetona y otras cetonas, el ácido fórmico anhidro, el ácido acético, la piridina, algunas aminas y los compuestos nitrados. No se han descubierto diferencias en la ionización en agua, del KCl, KBr y KI, pero sí existen diferencias notables en amoníaco líquido, el cual tiene una constante dieléctrica de 22 y una tendencia menor a solvatarse. En amoníaco a -24 °C, las constantes de disociación del KI y del KCl son, respectivamente, $4{,}2\text{x}10^{-4}$ y $8{,}7\text{x}10^{-4}$.

El grado de disociación de los electrólitos en los solventes de constante dieléctrica baja puede calcularse por medio de determinaciones de conductividad. Sin embargo, hay mucha más dificultad que para el agua, ya que $\Lambda_o$ debe determinarse por medios indirectos.

La conductividad del sodio metálico en amoníaco líquido es muy interesante. Los átomos de sodio neutros se disocian en iones $Na^+$ y electrones.

Los cristales de sal tienen conductividades muy bajas ya que los iones se mantienen en posiciones fijas, pero las sales fundidas son excelentes conductores. Aún en forma cristalina, la conductividad es apreciable a temperaturas inmediatamente por debajo del punto de fusión, un hecho que demuestra que hay cierta movilidad de los iones.

Algunas impurezas de la sal ocasionan, algunas veces, una conductividad anormalmente grande.

## TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

La conductividad específica $\kappa$ de una solución depende del número de iones presentes y de su naturaleza. Por ejemplo, los iones $H^+$ y $OH^-$ conducen mucho más la electricidad en agua que cualquier otro ión, por lo que una reacción en la que aparecen o desaparecen estos iones, como una titulación, el punto de equivalencia puede hallarse por mediciones de conductividad. En una titulación de un ácido con una base, primero desaparecen iones $H^+$ y consecuentemente 1/R disminuye, y luego del punto de equivalencia, aparecen iones $OH^-$, aumentando 1/R nuevamente.

Graficando 1/R de la celda vs. el volumen de reactivo agregado, se obsevan variaciones bruscas cerca del punto de equivalencia.

Estas medidas son afectadas por los siguientes factores:

a) Dilución de la solución a titular por el reactivo titulante, lo que se soluciona utilizando un reactivo titulante concentrado y titulando con microbureta, o efectuando correcciones por dilución.

b) Si hay un ácido o base débil, no se disocia totalmente y sus sales se hidrolizan.

En la **Figura 10-10** pueden verse dos modelos de celdas típicas empleadas para titulaciones conductimétricas.

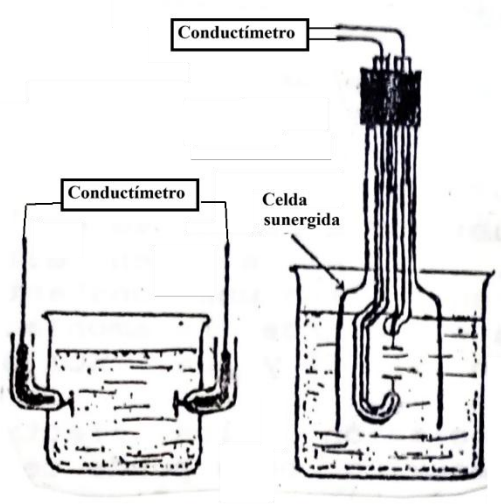



**Figura 10-10:** Dos modelos de celdas para titulaciones conductimétricas.

En la **Figura 10-11** puede verse una curva de titulación típica de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH).

Al principio, al agregar solución de NaOH, disminuye la concentración de $H^+$, y consecuentemente disminuye su contribución a la conductividad. La contribución del ión $Na^+$ aumenta, pero es mucho menor que la del $H^+$ y no compensa el descenso de la contribución de éste. La contribución del ión $Cl^-$ permanece constante (salvo la pequeña disminución por dilución). En el punto de equivalencia la conductividad es la de una solución de NaCl, pero luego del mismo, aparece ión $HO^-$ de alta conductividad y entonces L = 1/R crece nuevamente. El resultado es que L antes y después del punto de equivalencia sigue variaciones lineales, y en la intersección de ambas rectas está el punto de equivalencia.

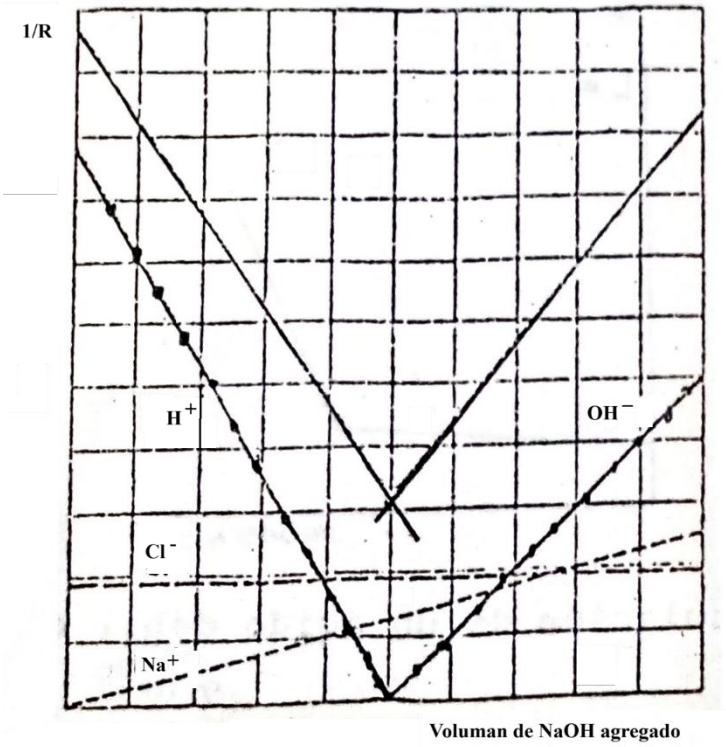



Figura 10-11: Titulación conductimétrica de un ácido fuerte con una base fuerte. La línea contínua representa la curva de titulación, corregida por el cambio de volumen. Las líneas de trazos indican la contribución de las especies individuales, corregida también por la dilución, a la conductividad de la solución.

Cuando se titula un ácido débil con una base fuerte, mientras coexistan ácido débil con su sal, antes del punto de equivalencia, existe una solución reguladora y la concentración de $H^+$ variará muy poco, así como L. Sin embargo, a medida que se acerca al punto de equivalencia, la concentración de $OH^-$ crece, y

consecuentemente la representación de L vs. volumen agregado tendrá una ligera pendiente positiva. Luego del punto de equivalencia, la conductividad L crecerá como en el caso anterior (**Figura 10-12)**. El mismo tipo de representación se tiene titulando una base débil con un ácido fuerte, o una sal de un ácido débil con un ácido fuerte, o una sal de una base débil con una base fuerte.

Este método de titulación tiene múltiples ventajas: no es necesario medir cuidadosamente el goteo cerca del punto de equivalencia: basta medir unos puntos antes y después del punto de equivalencia. No es utilizado un indicador, y la titulación puede realizarse incluso en líquidos turbios.

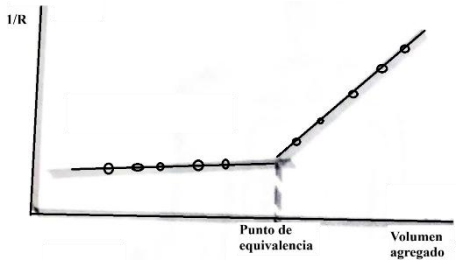



**Figura 10-12**: Titulación de un ácido débil con una base fuerte.

# 11

# FUERZAS ELECTROMOTRICES

En este capítulo se estudian los fenómenos electroquímicos que originan corriente eléctrica, cuya fuerza electromotriz (***fem***) tiene un alto significado teórico. La fem se expresa en voltios (V).

Las pilas o elementos voltaicos son sistemas en los que la energía de una reacción química se transforma en corriente eléctrica. La pila de Daniell (**Figura 11-1)**, por ejemplo, está constituída por un electrodo de cobre sumergido en una solución de $CuSO_4$ y otro de zinc sumergido en $ZnSO_4$. Ambas soluciones se encuentran en sendos vasitos de vidrio separados, conectados mediante un puente salino. Al funcionar la pila se origina una corriente de electrones en el electrodo de zinc, pasa por el circuito exterior y entra por el electrodo de cobre. En el electrodo de zinc ocurre la reacción:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e$$

y en el de cobre:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

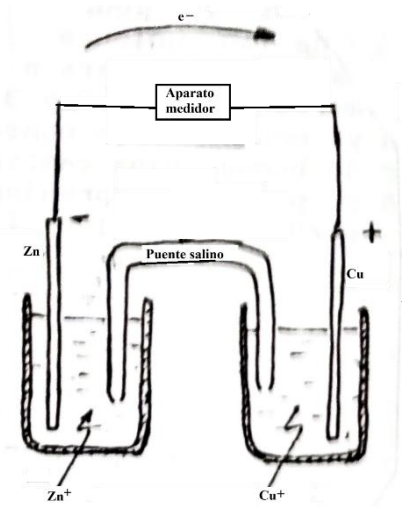



**Figura 11-1**: Pila de Daniell.

de modo que, en conjunto, en la pila ocurre la reacción:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

En toda pila eléctrica se distinguen dos partes bien diferenciadas, llamadas ***semielectrodos o semipilas***, en cada uno de ellos ocurre una reacción diferente. En el electrodo negativo se produce una oxidación con cesión de los electrones al exterior, mientras que en el electrodo positivo los electrones que vienen del exterior producen una reducción.

Los potenciales eléctricos se producen en las interfases, y la fem de la pila es la suma algebraica de todos los potenciales parciales. La composición de la pila se expresa indicando la separación de fases que forman un sistema con /, y el puente salino con //. Sustancias que están en la misma fase se separan con una coma. La pila de Daniell se indica:

$$\begin{array}{ccccc} - & & & & + \\ Zn/ZnSO_4(conc)//CuSO_4(conc)/Cu \\ 1 & & 2 & & 3 \end{array}$$

creándose potenciales en las tres superficies de saparación: $E_1$, $E_2$ y $E_3$. La fem total es la suma de las tres:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \qquad (11\text{-}1)$$

El electrodo negativo se coloca a la izquierda y el positivo a la derecha del esquema, por convención.

## PILAS PATRÓN

La medición del potencial de una pila se hace comparándola con pilas patrones, cuya fem se conoce exactamente. De éstas, la más usada es la pila Weston o de cadmio, de la **Figura 11-2**, cuyo esquema es:

$Cd(Hg)/solución\ CdSO_4,Hg_2SO_4/Hg$

donde Cd(Hg) indica una amalgama de cadmio. Un alambre de platino se fija en la parte inferior de cada rama de un recipiente en forma de H.

En una rama, se coloca una pequeña cantidad de amalgama de cadmio al 10-13 %, junto con una pequeña capa de $CdSO_4.(8/3)H_2O$. En la otra rama se coloca una pequeña cantidad de mercurio puro, sobre el cual se halla una capa de una pasta compuesta de sulfato mercurioso sólido y solución saturada de sulfato de cadmio. Se llena entonces la pila con cristales de sulfato de cadmio y solución saturada de la misma sal, y se cierra herméticamente.

Si se prepara cuidadosamente con materiales especialmente purificados, esta pila permanece inalterada durante años, y tiene una fem = 1,0183 V a 20 °C.

Estas pilas se comparan, de tiempo en tiempo, con pilas patrón del mismo tipo calibradas en laboratorios de control. La pila es reversible y a menos que se extraigan corrientes anormalmente grandes, su fem permanece constante. La reacción de la pila es:

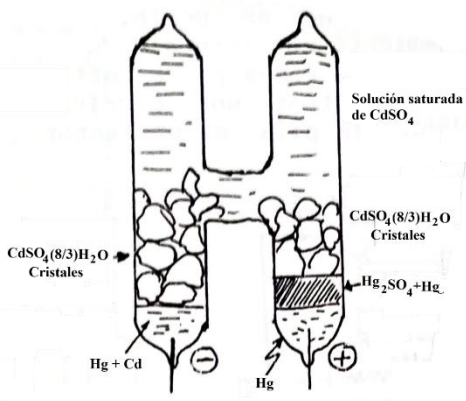



Figura 11-2: Pila Weston saturada.

$Cd + Hg_2^{2+} = 2Hg + Cd^{2+}$

Puesto que la solución es saturada, las concentraciones de $Hg_2^{2+}$ y $Cd^{2+}$ son constantes y el potencial se mantiene estable, variando sólo con la temperatura:

$fem\ (V) = 1,0183 - 0,0000406(t-20)$

donde t está en °C.

## MEDICIONES DE FEM

Para mediciones de fem no es posible usar un voltímetro común, porque su funcionamiento requiere algo de corriente, la que produce cambios en los electrodos y se obtiene un potencial distinto; más aún, si se extrae una corriente apreciable, la resistencia interna $R_{int}$ de la pila es un factor de complicación (**Figura 11-3**):

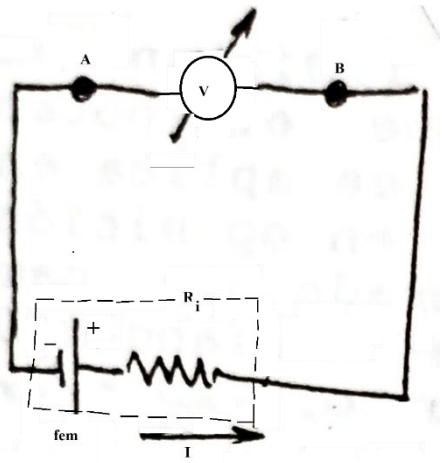



**Figura 11-3:** efecto de medir la fem con un voltímetro.

$$V_{A-B} = fem - R_{int}.I \qquad (11\text{-}2)$$

y se requiere medir en realidad la fem. La única forma de evitar el término $R_{int}.I$ es efectuar una medición por un método tal que no circule corriente en el momento de realizar la lectura. Esto se hace con el método de oposición o de Poggendorff, por medio de un potenciómetro, o actualmente, con un milivoltímetro con una altísima impedancia interna, lo que produce un error muy inferior a la sensibilidad del equipo.

## PILAS REVERSIBLES

Una pila se dice reversible si en el circuito de la **Figura 11-4**, cuando el potencial $V_{DA}$ aplicado por B es infinitesimalmente menor que la fem de la pila, la corriente circula en el sentido $I_1$, y cuando $V_{DA}$ es infinitesimalmente mayor que la fem de la pila, la corriente circula en sentido opuesto, invirtiéndose también la reacción de la pila.

Cuando la corriente extraída es infinitesimalmente pequeña, no hay disipación de calor y puede obtenerse el máximo trabajo posible, estando el sistema prácticamente en equilibrio, mientras que si I es grande, parte del trabajo se disipa como calor y no es posible obtener el trabajo máximo.

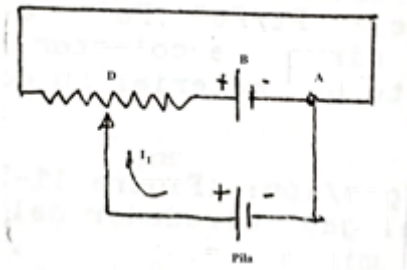



**Figura 11-4**: determinación de la reversibilidad de una pila.

El comportamiento de una pila permite determinar si es o no reversible. Por ejemplo, si una agitación mecánica produce inestabilidad en el potencial de la pila, o si la pila no vuelve al mismo potencial después de permitirle momentáneamente una gran corriente, probablemente la pila no sea reversible.

## RELACIÓN ENTRE ENERGÍA QUÍMICA Y ENERGÍA ELÉCTRICA

Cuando se trabaja con una pila en forma reversible, a presión y temperatura constantes, y se lleva una carga de electrones Q = n.F (n = n° de moles de electrones, F constante de Faraday) desde el polo positivo al negativo, hay que hacer un trabajo contra la diferencia de potencial E en el sistema, w = Q.E. Evidentemente, cuando los electrones vuelven del electrodo negativo al positivo, pueden realizar un trabajo w = -Q.E = -n.F.E. Este trabajo es el máximo trabajo obtenible, y es consecuentemente la variación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = -n.F.E \qquad (11\text{-}3)$$

Es decir, el trabajo eléctrico realizado en una pila a temperatura y presión constantes es igual a la variación de energía libre de la reacción de la pila, haya o no cambio de volumen.

La relación entre el calor de reacción y la fem de una pila puede obtenerse de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G - \Delta H = T(\partial \Delta G/\partial T)_P \qquad (11\text{-}4)$$

y sustituyendo $\Delta G = -nFE$:

$$-nFE - \Delta H = nFT.\ \partial E/\partial T \rightarrow$$

$$\Delta H = -nFE + nFT\partial E/\partial T \qquad (11\text{-}5)$$

y como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ entonces:

$$\Delta S = nF(\partial E/\partial T) \qquad (11\text{-}6)$$

## TIPOS DE ELECTRODO

Existen varios tipos de semipilas o electrodos:

-***Electrodo metal/ión metálico*:** (**Figura 11-5)** Ejemplo $Cu/Cu^{2+}$, consiste en una barra o lámina de metal sumergida en una solución de sus propios iones.

-***Electrodo inerte/sustancia en solución en dos diferentes estados de oxidación***: ej: $Pt/Fe^{3+},Fe^{2+}$ o $Pt/I_2,I^-$, el metal inerte, platino u oro[26], sirve de colector de electrones en la solución, en la que existe un material en dos estados diferentes de oxidación.

-***Electrodo inerte/gas/ión:*** (**Figura 11-6)** ej. $Pt/H_2/H^+$ en el que se hace burbujear el gas alrededor del electrodo inerte, en una solución de iones del mismo gas.

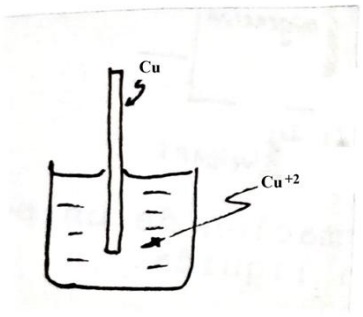



**Figura 11-5**: electrodo metal ión metálico.

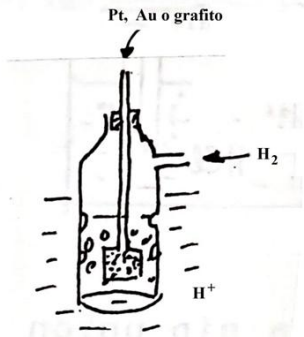



**Figura 11-6**: electrodo inerte/ gas/ión.

-***Electrodo de amalgama/ión***: ej, $Na(Hg)/Na^+$ se usan generalmente cuando el metal no puede estar en contacto directo con el agua, por ejemplo los alcalinos o alcalino-térreos.

-***Electrodo de metal/sal insoluble/anión***: ej, $Ag/AgCl/Cl^-$, consiste en una lámina o alambre de metal recubierto de una sal insoluble de dicho metal, y sumergido en una solución de los aniones de dicha sal.

## POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA Y PUENTE SALINO

Una pila se arma uniendo dos electrodos cualesquiera. Pueden tener una solución común, por ejemplo la pila de la **Figura 11-7**:

[26] También puede ser grafito.

$Pt/H_2/H^+,Cl^-/Cl_2/Pt$

en que ambos electrodos comparten una solución de HCl, o pueden tener soluciones distintas, como la pila de Daniell:

$Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$

En este caso, la unión entre ambas soluciones puede ser un contacto líquido, por ejemplo un tapón poroso, o un puente salino. El problema cuando hay un contacto líquido es que aparece un ***"potencial de unión líquida"***, $E_j$[27], que se debe a la diferente velocidad de migración de los iones. Por ejemplo, en la **Figura 11-8**, supóngase que la solución de la izquierda es de concentración mucho mayor que la de la derecha. Supóngase además que los cationes son mucho más móviles que los aniones. Luego de un tiempo, los cationes habrán aventajado a los aniones en su migración hacia la solución más diluída, formándose un frente positivo separado a cierta distancia del frente negativo formado por los aniones más lentos. Esto conduce a la formación de un potencial $E_j$ entre ambas capas de distinto signo, potencial que se suma a la fem de la pila y que no es fácilmente corregible.

Para medir $E_j$, se forma una pila en la que los dos electrodos tienen el mismo potencial, y entonces el potencial de la pila es numéricamente igual al de unión líquida.

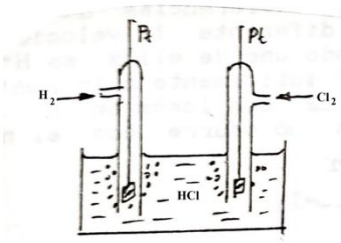



**Figura 12-8:** pila sin unión líquida.

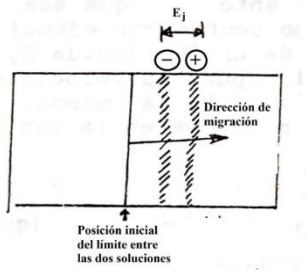



**Figura 12-9**: formación de un potencial de unión líquida.

Sean $v_+$ y $v_-$ las velocidades de difusión de cationes y aniones, que pasan de la solución de concentración $c_1$ a la de concentración $c_2$ ($c_1 > c_2$). Las fracciones del total de electricidad transportada por cationes y aniones son respectivamente:

$$T_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad \text{y} \quad T_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \qquad (11\text{-}7)$$

Al pasar la fracción $T_+$ de carga transportada por los cationes de la solución concentrada a la diluída, se efectúa un trabajo osmótico de:

$$w_+ = T_+.RT \, Ln \, (c_2/c_1) \qquad (11\text{-}8)$$

(El trabajo osmótico es el que se obtiene al pasar un soluto desde una solución concentrada a una diluída y vale $RT.Ln(c_2/c_1)$). El trabajo osmótico que ocurre con los aniones, que se mueven en sentido opuesto, es:

$$w_- = T_-.RT \, Ln \, (c_1/c_2) \qquad (11\text{-}9)$$

y el trabajo total será igual al trabajo eléctrico:

$$w_{eléc} = w_+ + w_- = -nFE_j = (T_+ - T_-)RT \, Ln(c_2/c_1) \qquad (11\text{-}10)$$

de donde:

$$E_j = (T_+ - T_-)\frac{RT}{nF} Ln \, (c_2/c_1) \qquad (11\text{-}11)$$

[27] La j viene del inglés *junction*, unión.

Para que se produzcan grandes diferencias de potencial es necesario entonces que sea muy diferente la velocidad de los iones, como ocurre por ejemplo cuando uno de ellos es $H^+$ o $OH^-$. El potencial de unión líquida $E_j$ es prácticamente nulo para soluciones de KCl, pues la velocidad de los dos iones en que se disocia es prácticamente la misma. Lo mismo ocurre con el nitrato de amonio, como se ve en la **Tabla 11-I.**

**Tabla 11-I**

Potencial de unión líquida ($c_1$:$c_2$ = 10:1)

| Electrólito | $E_j$ (V) |
|---|---|
| NaCl | -0,0187 |
| NaOH | -0,0346 |
| KOH | -0,0265 |
| HCl | +0,0378 |
| KCl | -0,0004 |

Entre dos soluciones de KCl, a cualquier concentración, el valor de $E_j$ es ínfimo. El potencial de unión líquida entre una sal cualquiera y KCl es siempre menor que el que existe entre la primera y otra sal. Por eso, si se quiere establecer un contacto entre dos soluciones sin que aparezca un $E_j$, se intercala entre ellas una solución de KCl, que será tanto más eficaz cuanto mayor sea la concentración del KCl, porque entonces en los dos puntos de contacto, el transporte de corriente se hace principalmente por los iones $K^+$ y $Cl^-$, que son los más abundantes, y en caso de establecerse un pequeño $E_j$, aparecería en ambos extremos del puente salino y con signos opuestos, cancelándose entre sí.

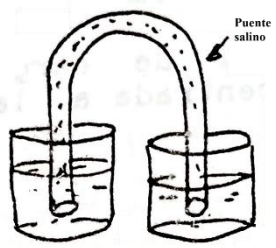



**Figura 11-9**: construcción de un puente salino.

El puente salino es generalmente un tubo en U cargado con una solución saturada de KCl o $NH_4NO_3$, a veces gelatinizada con agar-agar (v. **Figura 11-9**), pero se puede fijar con un material poroso como espuma de plástico, cerámica o algodón. La elección del electrólito es según su compatibilidad con las soluciones de los electrodos. Por ejemplo, no puede usarse KCl si una de las soluciones contiene iones $Ag^+$, porque precipitaria AgCl. El puente salino se indica //.

## CONVENCIONES ELECTROQUÍMICAS

***Al escribir una pila, se coloca el electrodo negativo. donde ocurre la oxidación, a la izquierda, y el electrodo positivo, donde ocurre la reducción, a la derecha. En esas condiciones, se dice que la fem es positiva***. Si los electrodos están invertidos, la fem será negativa.

Puesto que no es posible medir el potencial de un electrodo aislado, es necesario, para poder tabular los potenciales de los electrodos, definir un cero arbitrario. Se ha designado al electrodo de hidrógeno: $Pt/H_{2(1\ atm)}/H^+_{(a\,=\,1M)}$ como referencia, asignándole el potencial E° = 0,00000 V cuando la presión de hidrógeno es 1 atm y la actividad del ión hidrógeno 1 M. Se lo denomina ***"electrodo normal de hidrógeno"***. Con esta convención, se han medido los potenciales normales de todos los demás electrodos (E°), entendiéndose por ***"normal"*** que la presión de los gases intervinientes en la reacción es una atmósfera y las actividades de los solutos 1 M. Puesto que la reacción de la semipila puede ser de oxidación o de reducción, se han tabulado los potenciales de las reacciones de reducción (ATENCIÓN: algunas tablas presentan potenciales de oxidación). Puede verse que $E°_{reducción} = -E°_{oxidación}$.

Para hallar la reacción de una pila, basta sumar la reacción de oxidación del electrodo izquierdo (negativo) y el de reducción del derecho (positivo). El potencial normal de la pila se halla sumando el potencial de oxidación del electrodo negativo y el de reducción del positivo, por ejemplo, en la pila de Daniell:

(-) (+)
$Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$

| Ecuaciones | Potenciales |
|---|---|
| (-) $Zn = Zn^{2+} + 2e$ | $E°_{ox,Zn/Zn2+} = -E°_{red} = + 0,7611$ V |
| (+) $Cu^{2=} + 2e = Cu$ | $E°_{red,Cu/Cu2+} = + 0,3390$ V |
| $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ | $E° = 1,0001$ V |

Si al realizar esta operación del potencial diera negativo, habría que invertir la pila y cambiar el signo de E°.

## RELACIÓN ENTRE LA FEM Y LA ACTIVIDAD DE LAS SUSTANCIAS QUE COMPONEN LA PILA.

Se ha visto que en una reacción química cualquiera:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \text{ Ln } \frac{a_{productos}}{a_{reactivos}} \qquad (11\text{-}13)$$

y sustituyendo $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G° = -nFE°$ se tiene que:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \text{ Ln } \frac{a_{prod}}{a_{reac}} \qquad (11\text{-}14)$$

***ecuación*** llamada ***de Nernst***.

A 25 °C, esta ecuación se puede poner:

$$E\,(V) = E° - \frac{0,05915}{n} \text{ Log } \frac{a_{prod}}{a_{rvos}} \qquad (11\text{-}15)$$

donde n es el número de electrones que se intercambian en la reacción de óxido-reducción de la pila.

En el equilibrio, $\Delta G = 0, \rightarrow E = 0$ y la reacción de actividades de productos a reactivos es la constante de equilibrio termodinámica, K, por lo que, de la ecuación de Nernst:

$$E°\,(V) = \frac{0,05915}{n} \text{ Log } K \qquad (11\text{-}16)$$

La ecuación de Nernst puede usarse para una pila o para un electrodo aislado.

## ELECTRODOS DE REFERENCIA

Debido a que el electrodo normal de hidrógeno es difícil de manejar, se suelen usar otros electrodos de referencia, cuyo potencial está fijado con respecto al de hidrógeno, estables y más fáciles de manipular, de los cuales el más común es el de calomel[28] o calomelanos. Consta de un electrodo de platino, sumergido parcialmente en mercurio y en una pasta de cloruro mercurioso (calomel) y mercurio, colocada encima del mercurio. La solución electrolítica es una solución de KCl (**Figura 11-10)**. Existen estandarizados tres de estos electrodos, según la concentración de KCl en la solución (Tabla 11-II).

Tabla 11-II
Potencial de electrodos de calomel

| $C_{KCl}$ | $E°_{25\,°C}$ (V) |
|---|---|
| 0,1 M | +0,334 |
| 1 M | +0,280 |
| Saturado | +0,246 |

[28] Calomel es el nombre antiguo del cloruro mercurioso $Hg_2Cl_2$.

En la **Tabla 11-III** pueden verse la dependencia del potencial de electrodos de referencia en función de la temperatura, y en la **Figura 11-11** la estructura de algunas formas comerciales de electrodos de calomel. Tienen una resistencia relativamente alta (2-3 kΩ) y una capacidad muy limitada de transporte de corriente antes de exhibir una severa polarización.

El electrodo de calomel exhibe una perceptible histéresis a los cambios de temperatura y a temperaturas mayores que 80 °C se vuelve inestable y debe reemplazarse por el de Ag/AgCl.

Tabla 12-III

Potenciales de electrodos de referencia en función de la temperatura.

| Temperatura °C | Calomel 0,1 M | Calomel 1 M | Calomel saturado | Ag/AgCl 1 M |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,3357 | 0,2883 | - | 0,2365 |
| 10 | 0,3362 | 0,2868 | 0,2528 | 0,2314 |
| 15 | 0,3360 | 0,2856 | 0,2508 | 0,2286 |
| 20 | 0,3358 | 0,2844 | 0,2476 | 0,2256 |
| 25 | 0,3356 | 0,2830 | 0,2444 | 0,2223 |
| 30 | 0,3353 | 0,2815 | 0,2417 | 0,2190 |
| 38 | 0,3352 | 0,2789 | 0,2375 | 0,2135 |
| 40 | 0,3345 | 0,2782 | 0,2379 | 0,2121 |
| 50 | 0,3315 | 0,2745 | 0,2308 | 0,2045 |
| 60 | 0,3248 | 0,2702 | 0,2235 | 0,1965 |
| 80 | | | 0,2083 | 0,1787 |
| 95 | | | | 0,1351 |

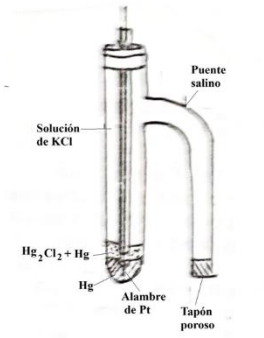



Figura 12-11: Electrodo de calomel.

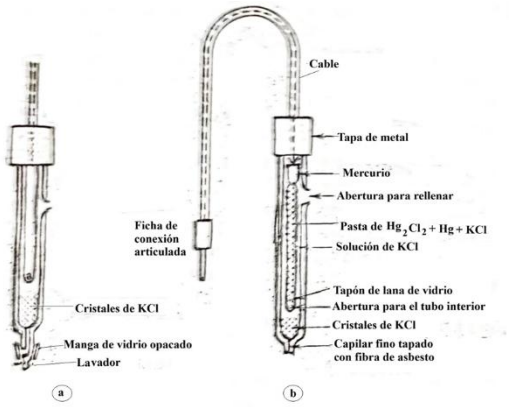



Figura 12-12: electrodos de calomel comerciales, a) de fibra, b) tipo de manga.

## OXIDACIÓN BIOLÓGICA

En ciertas reacciones biológicas de oxidación-reducción, o simplemente ***oxidaciones biológicas***, hay transferencia de iones hidrógeno junto con electrones. En consecuencia, puede tenerse una reacción de la forma

$$AH_2 + B \dashrightarrow [A + 2H^+ + 2e^- + B] \rightarrow A + BH_2$$

En otros casos, la sustancia que se está oxidando puede perder iones de hidrógeno, en tanto que sólo está transfiriendo sus electrones a la sustancia que se está reduciendo

$$AH_2 + B \rightarrow [A + 2H^+ + 2e^- + B] \rightarrow A + B + 2H^+$$

El tercer tipo de oxidación biológica sólo involucra transferencia de electrones

$$A^{2-} + B \rightarrow [A + 2e^- + B] \rightarrow A + B^{2-}$$

Es raro que las oxidaciones biológicas tengan lugar en forma simple y directa. Por lo general, el mecanismo es muy complejo, en el cual intervienen varias enzimas.

En esta sección se describirá brevemente la forma en que el conocimiento de los potenciales redox proporciona información útil de importancia en ciertos procesos biológicos. Un ejemplo es la cadena terminal de oxidación, o cadena respiratoria, que tiene lugar en las ***mitocondrias***. [Las mitocondrias son los organelos subcelulares del citoplasma de las células eucarióticas (o sea, células con núcleos), unidas por una membrana doble y responsables de las reacciones del metabolismo respiratorio, entre otras cosas]. La reacción neta o global es la transferencia de electrones de las moléculas "combustibles" (tales como la glucosa) para la reducción del oxígeno molecular a agua. El otro producto es bióxido de carbono.

En el capítulo 6 se vio que la glicólisis no es un proceso eficiente. Si el sistema carece de oxígeno, el producto final de la glicólisis, el ácido pirúvico, se reduce a ácido láctico con NADH, el cual actúa como agente reductor. En un proceso aerobio, la degradación de la glucosa continúa a través de dos etapas más que se conocen con los nombres de ***ciclo de Krebs*** y ***cadena respiratoria terminal*** (**Fig. 11-13**), y los productos finales son bióxido de carbono y agua.

Glicólisis → Ciclo de Krebs → Cadena respiratoria terminal

**Fig.11-13:** Las etapas principales involucradas en la degradación de la glucosa a bióxido de carbono y agua.

La etapa "detonadora" antes del ciclo de Krebs es la combinación del ácido pirúvico con una molécula que se conoce con el nombre de coenzima A reducida (CoA-SH) para formar acetil coenzima A:

$$CH_3COCOOH + NAD^+ + CoA\text{-}SH \longrightarrow CH_3CO\text{-}S\text{-}CoA + CO_2 + NADH + H^+$$

acetil coenzima A

Durante el ciclo, el ácido pirúvico se transforma en tres moléculas de $CO_2$, las cuales pueden emplearse finalmente como materia prima en la fotosíntesis continua **(Fig.11-14).** Lo más importante es que en el ciclo también se generan las formas reducidas de las moléculas portadoras NADH y $FADH_2$ (El FAD y el FADH son las formas oxidada y reducida del dinucleótido de flavina adenina, otra molécula portadora de oxidación-reducción del mismo tipo general que el NAD y el NADH), las cuales se utilizarán en la síntesis de ATP en la cadena respiratoria terminal. Como una molécula de glucosa produce dos moléculas de ácido pirúvico en la glicólisis, es necesario que el ciclo de Krebs se realice dos veces por cada molécula de glucosa que se degrada.

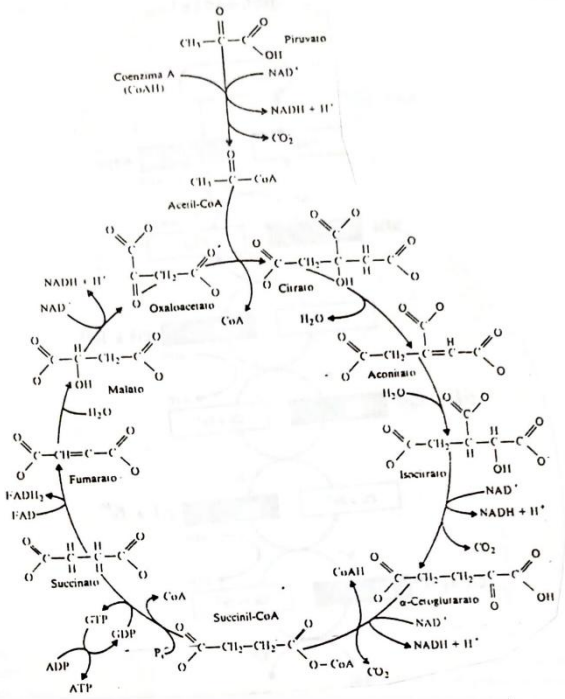



**Fig.11-14:** Ciclo de Krebs (también se conoce con el nombre de ciclo del ácido cítrico).

Ahora se entrará en la última etapa del proceso metabólico, la cadena respiratoria terminal (**Fig. 11-15).** Los electrones que dona la glucosa y que porta el NADH son transferidos de una molécula portadora de electrones a otra. Eventualmente, los electrones son transferidos a una molécula de oxígeno, el cual, de ese modo, llega a convertirse en agua. Los citocromos son las proteínas portadoras de electrones que contienen el grupo hemo. Las letras b, c, a y $a_3$ denotan las formas diversas de los citocromos. El átomo de hierro de cada

molécula de citocromo puede existir en la forma oxidada ($Fe^{3+}$) o en la reducida ($Fe^{2+}$). Los citocromos a y $a_3$ en conjunto reciben el nombre ***de citocromo oxidasa o enzima respiratoria***, la cual puede transferir directamente su electrón al oxígeno molecular.

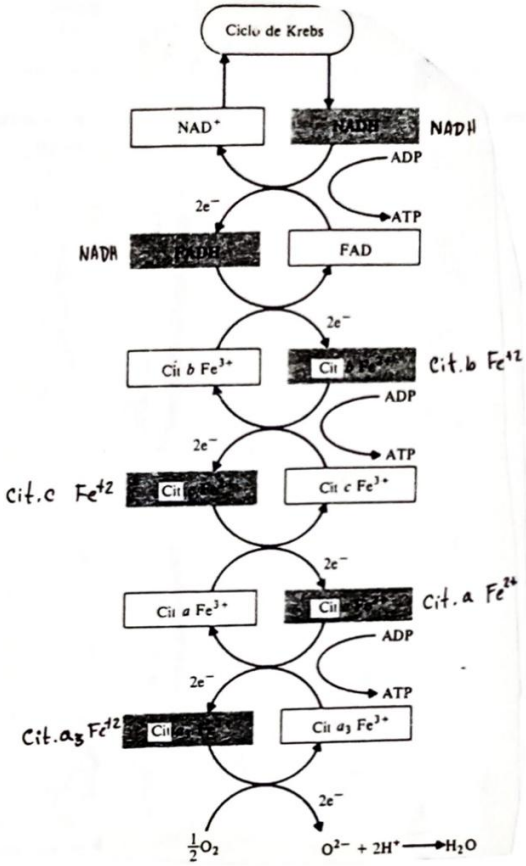



**Fig.11-15** Cadena respitatoria terminal. Esta cadena está constituida por dos series separadas de reacciones: transporte electrónico y fosforilación. Los electrones provenientes del ciclo de Krebs pasan en forma secuencial de un portador a otro. Cada portador se alterna entre el estado reducido y el estado oxidado. El receptor electrónico final es el oxígeno molecular.

La secuencia de los portadores de electrones en la cadena respiratoria está determinada por sus potenciales redox relativos. En la **Tabla 11-IV** se proporcionan los potenciales redox de varios sistemas biológicos importantes.

Debe recordarse que los potenciales normales de reducción ($E^{o\prime}$) se basan en la escala del electrodo de hidrógeno a pH = 7, en lugar de pH = 0 en el caso de los valores que aparecen en las tablas comunes. En el capítulo 6 se estudió un caso semejante con respecto de $\Delta\mu^o$. De nuevo se considerará la reacción en la que se producen iones $H^+$.

$$A + B \rightarrow C + xH^+$$

para la cual se escribe (a T = 298 K y x = 1)

$$\Delta\mu^o = \Delta\mu^{o\prime} + 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dividiendo la última ecuación por -nF, se obtiene

$$E = E^{\circ\prime} - \frac{40\,000 \text{ J mol}^{-1}}{n(96\,500 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$= E^{\circ\prime} - \frac{0{,}415}{n} \text{ V}$$

Esto significa que en las reacciones que producen iones $H^+$, $E^o$ es menor que $E^{o\prime}$ en 0.415/n V por mol de iones $H^+$ formados. Por lo tanto, la reacción es más espontánea a pH = 7 que a pH = 0. Por otra parte, si los iones $H^+$ aparecen como reactivo

$$C + xH^+ \rightarrow A + B$$

**Tabla 11-IV**

Potenciales normales de reducción E°' de algunas semirreacciones biológicas a 298K (PH = 7).

| Sistema | Reacción de electrodo | E°' (V) |
|---|---|---|
| $O_2/H_2$ | $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ | +0,816 |
| $Cu^{2+}/Cu^+$, hemocianina | $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^+$ | +0,540 |
| citocromo $f^{3+}$/ cit. $f^{2+}$ | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | +0,365 |
| citocromo $a^{3+}$/cit. $a^{2+}$ | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | +0,29 |
| citocromo $c^{3+}$/cit. $c^{2+}$ | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | +0,254 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , hemoglobina | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | +0,217 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, mioglobina | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | +0,046 |
| fumarato/succinato | $^-OOCCH=CHCOO^- + 2H+ + 2e \rightarrow -OOCCH_2-CH_2COO^-$ | +0,031 |
| $AM/AMH_2^+$ | $MB + 2H^+ + 2e \rightarrow MBH_2$ | +0,011 |
| oxalacetato/malato | $^-OOC-C0CH_2COO^- + 2H^+ + 2e \rightarrow {}^-OOC-CHOHCH_2COO^-$ | -0,166 |
| piruvato/lactato | $CH_3COCOO^- + 2H^+ + 2e \rightarrow CH_3CHOHCOO^-$ | -0,185 |
| acetaldehido/etanol | $CH_3CHO + 2H^+ + 2e \rightarrow CH_3CH_2OH$ | -0,197 |
| $FAD/FADH_2$ | $FAD + 2H^+ + 2e \rightarrow FADH_2$ | -0,219 |
| $NAD^+/NADH$ | $NAD^+ + H^+ + 2e \rightarrow NADH$ | -0,320 |
| $NADP^+/NADPH$ | $NADP^+ + H^+ + 2e \rightarrow NADPH$ | -0,324 |
| $CO_2$/formato | $CO_2 + H^+ + 2e \rightarrow HCOO^-$ | -0,42 |
| $H+/H_2$ | $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ | -0,421 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, ferrodoxina | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | -0,432 |
| ácido acético/acetaldehído | $CH_3COO^- + 2H^+ + 2e \rightarrow CH_3CHO + H_2O$ | -0,581 |
| acetato/piruvato | $CH_3COOH + CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow CH_3COCOOH + H_2O$ | -0,70 |

puede deducirse con facilidad la ecuación siguiente:

$$E^o = E^{o\prime} + \frac{0.415}{n} V$$

En consecuencia, la reacción es más espontánea a pH = 0 que a pH = 7. En las reacciones donde no intervienen iones de hidrógeno, $E^o = E^{o\prime}$.

Así, el electrodo de $H^+$ tiene E° = 0 V, y, según la ecuación de Nernst:

$$H^+ + e = 0{,}5H_2$$

$$E' = E° - 0{,}05915 \text{ Log } \frac{1}{10^{-7}} = 0 - 0{,}414 \text{ V} = -0{,}414 \text{ V}$$

Para cualquier otro electrodo en el cual intervengan los iones $H^+$ o $OH^-$ se calcula de la misma forma E°'. Por ejemplo, el electrodo de oxígeno $Pt/O_2/H_2O_2$ cuya reacción es:

$$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$$

$$E = E° - \frac{0{,}05915}{2} \text{ Log } \frac{a_{H2O2}}{f_{O2}.(a_{H+})^2} = +0{,}682 + 0.05915 \text{ Log } a_{H+}$$

$$- \frac{0{,}05915}{2} \text{ Log } \frac{a_{H2O2}}{f_{CO2}}$$

y entonces:

$$E' = 0{,}2680 - \frac{0{,}05915}{2} \text{ Log } \frac{a_{H2O2}}{f_{O2}}$$

En rigor, en muchos sistemas biológicos tampoco se puede utilizar la constante de la ecuación de Nernst como 0,05915, que vale a 25 °C, sino que debe modificarse a 37 °C, donde la constante referida vale 0,06153. Además, debe usarse el coeficiente de temperatura del electrodo ($\partial E/\partial T$), para hallar E°' a la nueva temperatura. La transformación puede hacerse con la relación

$$\Delta S = nF(\partial E/\partial T)_P$$

de donde

$$(\partial E/\partial T)_P = \Delta S/nF$$

En algunos casos, también es necesario trabajar en medios alcalinos, por lo que se puede usar una escala de E definida para $a_{OH^-} = 1$ usando el mismo procedimiento. Esta última escala es mucho menos utilizada, y algunos valores de potenciales en la misma se pueden ver en la **Tabla 11-V**.

Tabla 11-V
Valores de potenciales de algunos electrodos de referencia para solución acuosa básica, a $a_{OH^-} = 1$ y 25 °C

| Electrodo | Reacción | E°, V |
|---|---|---|
| $Pt/MnO_2/MnO_4^-$ | $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$ | +0,588 |
| $Pt/O_2/OH^-$ | $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ | +0,401 |
| $Pt/S/S^=$ | $S + 2e = S^=$ | -0,447 |
| $Pt/H_2/OH^-$ | $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ | -0,828 |
| $Pt/SO_3^=,SO_4^=$ | $SO_4^= + H_2O + 2e = SO_3^= + 2OH^-$ | -0,930 |

El cambio de energía libre de Gibbs puede calcularse cuando un par de electrones recorre la cadena respiratoria terminal. En la conversión de NADH a $NAD^+$ se pierden dos electrones (la primera etapa), los cuales se utilizan para reducir el oxígeno molecular a agua. De la **Tabla 11-IV**, las semirreacciones son

$$NADH + H^+ \rightarrow NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \quad E^{o'} = 0{,}32 \text{ V}$$

y

$$0{,}5O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_20 \quad E^{o'} = 0{,}816 \text{ V}$$

La reacción global es

$$NADH + H^+ + 0{,}5O_2 \rightarrow NAD^+ + H_2O \quad E^{\circ'} = 1{,}136 \text{ V}$$

Como $\Delta\mu^{o'} = - nFE^{o'}$, se escribe

$$\Delta\mu^{o'} = -(2)(96.500 \text{ C mol}^{-1})(1{,}136 \text{ V}) = - 219.000 \text{ CV mol}^{-1} = -219 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La energía libre que aquí se libera es considerablemente superior a la que puede almacenarse en la síntesis de moléculas de ATP ($\Delta\mu^{o'} = 31{,}4$ kJ $mol^{-1}$). La solución de este dilema es una serie de etapas más cortas de liberación de entalpía libre a lo largo de la cadena que se muestra en la **Fig. 11-16**. De hecho existen tres sitios de síntesis de ATP: el que se halla entre el NADH y el FAD, aquel entre el citocromo b y el c y el que se encuentra entre el citocromo a y el $a_3$.

Por último, se hará el cálculo del número total de moles de ATP que se sintetiza. Un total de 12 pares de electrones circula a través de la cadena respiratoria por cada molécula de glucosa que se oxida para formar dióxido de carbono y agua. La disminución total de la energía libre de Gibbs es de -12 x 219 = - 2628 kJ $mol^{-1}$. Como la combustión completa de la glucosa en aire da como resultado una disminución de energía libre de

Gibbs de - 2879 kJ $mol^{-1}$ (véase el cap. 6), se observa que casi toda la energía libre de Gibbs de que se dispone en la oxidación de la glucosa es la que se desprende durante la parte de la trayectoria metabólica que corresponde a la cadena respiratoria. La mayor parte de esta energía libre de Gibbs se consume en la síntesis de 34 moles de ATP. Incluyendo los 2 moles de ATP que se sintetizan durante la glicólisis y los dos moles que se producen en el ciclo de Krebs (recuérdese que cada vez que el ciclo de Krebs tiene lugar, se produce 1 mol de ATP y aquél se realiza dos veces), se obtiene un total de 38 moles de ATP a partir de la conversión de 1 mol de glucosa en bióxido de carbono y agua (**Tabla 11-VI.**

**Tabla 11-VI**

Productos de la degradación biológica de 1 mol de glucosa en bióxido de carbono y agua.

| Proceso | NADH | FADH | ATP |
|---|---|---|---|
| ***Glicólisis*** | | | |
| ATP necesario en las reacciones de acoplamiento | | | -2 |
| ATP que se produce | | | +4 |
| NADH que se produce | +2 | | |
| ***Ciclo de Krebs*** | | | |
| ATP que se produce | | | +2 |
| NADH que se produce | +8 | | |
| FADH | | +2 | |
| ***Cadena respiratoria terminal*** | | | |
| ATP que se produce a partir de 2 moles de NADH de la glicólisis (2x3) | | | +6 |
| ATP que se produce a partir de 8 moles de NADH del ciclo de Krebs (8x3) | | | +24 |
| ATP que se produce a partid de 2 moles de NADH provenientes del ciclo de Krebs (2x2) | | | +4 |
| ATP de la glicólisis | | | 2 (5 %) |
| ATP del ciclo de Krebs | | | 2 (5 %) |
| ATP de la cadena respiratoria terminal | | | 34 (90%) |

## TEORIA QUIMIOSMÓTICA DE LA FOSFORILACIÓN OXIDATIVA

Hasta el momento se ha considerado una serie de reacciones metabólicas en las cuales las coenzimas reducidas, que se forman durante la serie de reacciones del ciclo de Krebs, ceden sus electrones a un conjunto de receptores electrónicos, el cual recibe el nombre de cadena de transporte electrónico. Conforme los electrones recorren esta cadena, gran parte de la energía que liberan en el recorrido se absorbe en la fosforilación del ADP a ATP. Este proceso se conoce con el nombre ***defosforilación oxidativa***. La pregunta de importancia fundamental es: ¿Cómo está acoplada la transferencia de electrones a través de una serie de moléculas portadoras con la síntesis del ATP? Se han postulado varias teorías para explicar el mecanismo de este acoplamiento. Aquí sólo se mencionará la teoría quimiosmótica que propuso el bioquímico británico Peter Mitchel, debido a que los científicos que trabajan en bioenergética la han aceptado casi con unanimidad.

En la **Fig. 11-17a** se muestra un diagrama esquemático de una mitocondria, el cual se compone de una membrana externa y una interna. En la membrana interna se hallan incrustadas enzimas y otros componentes de la cadena respiratoria. Según Mitchel, la energía que se desprende durante el transporte de los electrones a lo largo de la cadena portadora se conserva en un gradiente de iones de hidrógeno y en un gradiente eléctrico el cual entonces induce la fosforilación oxidativa.

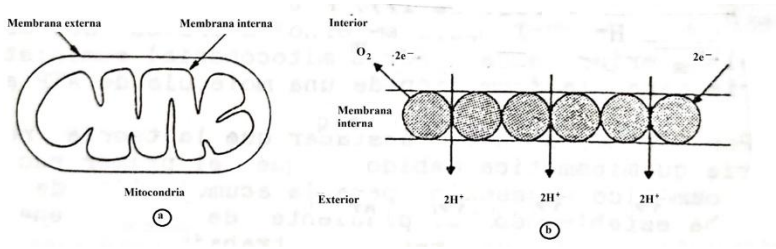


**Fig 11-16:** (a) Diagrama esquemático de una mitocondria. (b) La tranferencia de energía durante el transporte electrónico conduce a una concentración del ion $H^+$ más alta en el exterior. Las esferas grises representan a las moléculas portadoras.

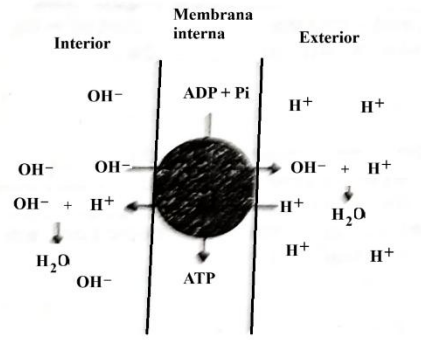



**Fig.11-17** La energía almacenada en el gradiente de pH impulsa la fosforilación oxidativa del ADP para formar ATP. La ATPasa (esferal se halla incrustada en la membrana. Cuando aquélla se combina con ADP y P, para formar ATP, los iones $H^+$ son liberados en forma preferente hacia el interior de la membrana en tanto que los iones $OH^-$ se pierden en forma preferente hacia el exterior. En consecuencia, hay una disminución del gradiente de potencial a través de la membrana.

Una vez que tuvo lugar el flujo de un par de electrones por la cadena de transporte electrónico, se expulsan en total seis iones de hidrógeno del compartimiento interno al compartimiento externo. Esta expulsión da lugar a un aumento de pH sobre la pared interna a una disminución en el exterior de la membrana interna. Como la membrana interna es impermeable a estos iones, se mantiene un gradiente de pH **(Fig. 11-16b)**.

En consecuencia, también hay un aumento del potencial eléctrico a través de la membrana, ya que hay más iones positivos ($H^+$) en el exterior y más iones negativos ($OH^-$) en el interior. Los protones de la superficie externa tenderán a desplazarse en retroceso hacia el interior, lo cual causa un descenso del gradiente de potencial; este gradiente protónico, el cual es análogo a la corriente eléctrica que produce una batería, puede aprovecharse para realizar trabajo. Aún no se ha dilucidado con claridad el mecanismo molecular de la etapa que involucra el flujo de protones para la síntesis del ATP, pero los científicos suponen que interviene la enzima ATPasa ubicada en la membrana interna **(Fig. 11-17).** Mitchel postula que el transporte de dos iones $H^+$ del medio externo a través del complejo ATPasa hacia el interior de la matriz mitocondrial suministra la energía necesaria para la formación de una molécula de ATP a partir de ADP y $P_i$.

Por último, se hace destacar que la teoría recibe el nombre de teoría quimiosmótica debido a que el primer suceso implica el trabajo osmótico necesario para la acumulación de iones. Una vez que se ha establecido el gradiente de pH, la energía almacenada puede emplearse para realizar trabajo químico, o sea, la fosforilación de ADP y ATP.

## TENDENCIA A LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

La tendencia de las especies que intervienen en una reacción de transferencia electrónica está determinada por el valor de E° o E°' que corresponde a un proceso del tipo:

$$A + e^- \rightarrow A^-$$

Esta relación se puede modificar planteándola como la tendencia de los electrones a ser cedidos, y de esta forma se llega a un proceso de cesión electrónica, semejante a la cesión de iones hidrógeno estudiado en la sección en que se trató de los ácidos y bases, al formular:

$$A^- \rightarrow A + e^-$$

La medida de la fuerza directriz de estas reacciones es -E°. Nuevamente, se debe reconocer que esta medida requiere una especie aceptora de referencia, que ahora es el ión hidrógeno en el electrodo de referencia del hidrógeno. La tendencia a la cesión electrónica de $A^-$ queda, por consiguiente, más completamente indicada por:

$$A^- \rightarrow A + e^- \qquad\qquad E = -E°$$

$$H^+ + e^- \rightarrow 0{,}5H_2 \qquad E = 0$$

$$A^- + H^+ \rightarrow A + 0{,}5H_2 \qquad E = -E°$$

Por consiguiente, la interpretación que se puede dar a los valores de -E° o -E°' que aparecen en las tablas de potenciales de oxidación, es que representan la fuerza directriz para la transferencia electrónica a la sustancia de referencia $H^+$ para actividades 1, $10^{-7}$ o $10^{-14}$ m (ésta última en la Tabla 11-V). Esta medición especial de la fuerza directriz está relacionada con la cuantía de la energía libre de Gibbs a través de la relación $\Delta G° = -nFE°$, o con $\Delta G°_e$, indicando la tendencia de una sustancia a ceder electrones, es decir:

$$\Delta\mu°_e = -nFE° \quad o \quad \Delta\mu°'_e = -nFE°' \qquad (11\text{-}17)$$

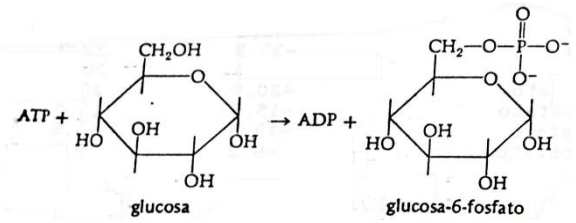
y

$$-E° = \frac{\Delta\mu°_e}{nF} \quad o \quad -E°' = \frac{\Delta\mu°'_e}{nF} \qquad (11\text{-}18)$$

## POTENCIALES DE TRANSFERENCIA DEL GRUPO FOSFATO

Los procesos de transferencia protónica y electrónica se presentan frecuentemente en los procesos químicos y biológicos, pero en estos últimos la transferencia de grupos fosfato es aún más frecuente. La tendencia para que ocurran estas transferencias se puede estudiar como un caso particular del grupo general de procesos de transferencia.

Los procesos de transferencia del grupo fosfato son importantes en sistemas biológicos porque, normalmente, afectan al *adenosíntrifosfato* (ATP) y *adenosina-difosfato* (ADP). El papel que desempeña la transferencia del grupo fosfato sobre estos reactivos se puede ilustrar con la reacción:




El valor de $\Delta\mu°$ para esta reacción a pH= 7 y en presencia de iones $Mg^{2+}$ a 25 °C es del orden de -16,7 kJ (el papel del magnesio se explicará más adelante).

Para cada una de las reacciones de transferencia del grupo fosfato para las que se han podido determinar las concentraciones de equilibrio, o para las cuales se conocen los valores de $\Delta\mu°'_f$ para los diferentes compuestos intervinientes, se puede determinar la variación de entalpía libre $\Delta\mu°'$ o su fuerza directriz. La variedad de compuestos posibles y el gran número de reacciones que se pueden considerar en los procesos de transferencia del grupo fosfato ha conducido a que se disponga de un criterio que premite asignar a cada compuesto su tendencia a transferir el grupo fosfato. Esto se logra mediante la determinación de los valores de $\Delta\mu'$ para la transferencia del grupo fosfato a un compuesto de referencia, el agua. Entonces, las reacciones standard de transferencia del grupo fosfato son las hidrólisis de estos grupos. Representando por $P_i$ al grupo fosfato inorgánico ($HPO_4^=$), la tendencia a transferir el grupo fosfato de los reactivos de la reacción anterior puede representarse:

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$$

cuyo $\Delta\mu°' \approx -30{,}5$ kJ y

$$\text{Glucosa-6-fosfato} + H_2O \rightarrow \text{glucosa} + P_i$$

con $\Delta\mu°' \approx -12{,}5$ kJ.

Se define el potencial de transferencia del grupo fosfato como el valor de potencial químico para la transferencia del fosfato inorgánico desde el agua a la sustancia en cuestión, es decir, el $-\Delta\mu°'$. En la **Tabla 11-VII** aparecen algunos valores de este potencial.

Tabla 11-VII

Medidas de la tendencia de los grupos fosfato a ser transferidos a la sustancia de referencia (agua), a pH = 7.

| Sustancia que contiene al grupo fosfato | $\Delta\mu^{\circ\prime}$ kJ/mol | Potencial de transferencia del grupo fosfato ($-\Delta\mu'$) kJ/mol |
|---|---|---|
| fosfofenilpiruvato | -61,9 | 61,9 |
| 1,3-difosfoglicerato | -49,4 | 49,4 |
| fosfocreatina | -43,1 | 43,1 |
| acetilfosfato | -42,3 | 42,3 |
| fosfoarginina | -32,2 | 32,3 |
| ATP ( a ADP) | -30,5 | 30,5 |
| Glucosa-1-fosfato | -20,9 | 20,9 |
| fructosa-6-fosfato | -15,9 | 15,9 |
| Glucosa-6-fosfato | -13,8 | 13,8 |
| Gliceril-1-fosfato | -9,2 | 9,2 |

Los valores tabulados se pueden emplear para determinar la variación de energía libre de cualquier reacción de transferencia del grupo fosfato, por ejemplo:

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i \qquad \Delta\mu^{\circ\prime} = -30,5 \text{ kJ}$$

$$-(\text{glucosa-6-fosfato} \rightarrow \text{glucosa} + P_i) \qquad \Delta\mu^{\circ\prime} = -13,8 \text{ kJ})$$

$$ATP + \text{Glucosa} \rightarrow ADP + \text{Glucosa-6-fosfato} \quad \Delta\mu^{\circ\prime} = -30,5 + 13,8 = -16,7 \text{ kJ}$$

Aunque la transferencia de otros grupos diferentes de protones, electrones o fosfato sea también importante, estos tres ejemplos sirven de muestra apropiada de los tipos de medida que se emplean para indicar la fuerza directriz de las reacciones de estos tipos. La **Tabla 11-VIII** presenta un resumen de estas medidas.

Tabla 12-VIII

Resumen de las medidas utilizadas para indicar la tendencia de las sustancias a ceder protones, electrones o grupos fosfato. Todos los valores son proporcionales al valor de $\Delta G^\circ$ para la reacción de transferencia.

| Grupo transferido | reactivo receptor | reacción | medida de la tendencia a la transferencia |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | HA | $H_2O$ $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$ | $pK_a = \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT}$ |
| $e^-$ | A | $H^+$ $A + H^+ \rightarrow A^- + 0,5H_2$ | $-E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF}$ (V) |
| $PO_4^{3-}$ | $A\text{-}PO_4^{3-}$ | $H_2O$ $A\text{-}PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow AOH + HPO_4^{=}$ | $-\Delta G^{\circ\prime}$ (kJ) |

## ACOPLAMIENTO DE REACCIONES

En los sistemas biológicos las reacciones generalmente no ocurren en forma aislada, sino que existe un acoplamiento de reacciones, que hace que reacciones espontáneas impulsen reacciones que solas no podrian producirse. Este acoplamiento es la base del almacenamiento y uso de la energía en los sistemas vivos, y también puede realizarse *in vitro* para estudiar sustancias de interés biológico. Como ejemplo, se verá el acoplamiento de dos reacciones lentas, una de las cuales está favorecida termodinámicamente y la otra desfavorecida. La realización simultánea de ambas en un mismo medio, en presencia de catalizadores apropiados, conduce a la realización de las mismas en cantidad apreciable.

La reacción de hidrólisis de la adenosina trifosfato (ATP) para dar adenosina-difosfato (ADP) y fosfato inorgánico, puede representarse:

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$$

donde $P_i$ indica los iones $H_2PO_4^-$ y $HPO_4^=$. El equilibrio de esta reacción está muy desplazado hacia la derecha de forma que en el equilibrio la concentración de ATP remanente es demasiado pequeña como para ser detectada analíticamente.

La reacción de transferencia del ion fosfato se acopla con otras muchas reacciones químicas y procesos de transporte. Algunas de estas reacciones se pueden utilizar para modificar la relación ATP/ADP presentes en el equilibrio con el fin de que se alcance una relación más satisfactoria analíticamente. Un ejemplo es la formación de glutamina a partir de glutamato amónico. Con las abreviaturas G-ina y G-ato$^-$ para designar a estas especies:

Glutamina (G-ina) Glutamato de amonio ($NH_4^+$, G-ato$^-$)

Estructura y expresiones abreviadas de la glutamina y el glutamato de amonio

Esta reacción es:

$$NH_4^+ + \text{G-ato}^- \rightarrow \text{G-ina} + H_2O$$

cuya constante de equilibrio a pH = 7 y 25 °C es, aproximadamente, 0,003. Consecuentemente, se puede formular:

$$K_G = \frac{a_{\text{G-ina}}}{a_{\text{G-ato}} a_{\text{NH4+}}} = 0{,}003$$

y

$$\Delta\mu°_G = -RT \text{ Ln } K_G = +14{,}2 \text{ kJ}$$

Esta reacción se puede acoplar con la hidrólisis de ATP, que es una reacción lenta por sí misma, pero que en presencia de glutamato sódico y la enzima sintetasa de la glutamina se desplaza hacia el estado de equilibrio rápidamente según la reacción:

$$NH_4^+ + \text{G-ato}^- + ATP \rightarrow \text{G-ina} + ADP + P_i$$

con la constante de equilibrio:

$$K_{G,ATP} = \frac{a_{\text{G-ina}}\, a_{ADP}\, a_{Pi}}{a_{\text{G-ato}} a_{\text{NH4+}} a_{ATP}} = 9600$$

valor que corresponde a pH = 7, 25 °C y en presencia de $Mg^{2+}$. El valor de $\Delta\mu°_{G,ATP}$ que corresponde a esta constante es -22,6 kJ. Al estudiar la síntesis de la glutamina sola, y luego acoplada con la hidrólisis del ATP, se puede obtener información acerca del proceso de hidrólisis del ATP. Puede verse que:

$$\frac{K_{G,ATP}}{K_G} = \frac{a_{ADP}\, a_{Pi}}{a_{ATP}} = K_{ATP} = \frac{9600}{0{,}003} = 3\text{x}10^6$$

de donde $\Delta\mu°_{ATP}$ = -37,7 kJ para el proceso de hidrólisis del ATP.

Debe notarse que la presencia de catalizadores como las enzimas no modifican el estado de equilibrio, sino sólo la velocidad con que se llega a él. Consecuentemente, la relación de actividades de los distintos productos y reactivos de la reacción es la misma, ya sea que se parta de ATP y glutamato amónico o de ADP y glutamina. Si la reacción ocurre en la primera dirección, se sintetizará glutamina a costa de la energía

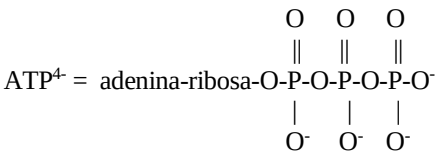
almacenada en el ATP, mientras que, si ocurre en sentido opuesto, se sintetizará ATP almacenándose energía que estará disponible para otros procesos termodinámicamente desfavorables. Algunos procesos biológicos actúan en este sentido.

Existen otros factores que complican la situación pero que no se han considerado hasta ahora para enfocar mejor el problema del acoplamiento de las reacciones. Uno de los factores, el que depende de la intervención de los iones $Mg^{+}_{2}$ e $H^{+}$, se estudiará en la sección siguiente.

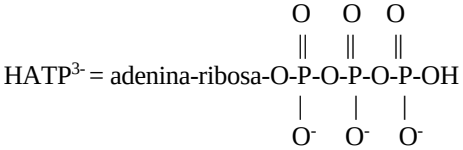
## EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

En la mayor parte de los sistemas químicos y biológicos los reactivos que intervienen en una reacción o en una serie de reacciones acopladas, están al mismo tiempo involucrados en otros procesos de reacción. Así, en el ejemplo de la sección precedente, cada uno de los símbolos ATP, ADP y $P_i$ representan realmente diversas especies que además, intervienen también en reacciones ácido-base y de formación de complejos con iones metálicos. El empleo de los símbolos ATP, ADP y $P_i$ simplifica la formulación de los procesos de reacción y refleja el hecho de que en las operaciones analíticas los grupos que habitualmente las caracterizan están relacionados con especies que se agrupan en tres categorías. Ahora se verán las consecuencias de este modo de proceder. Se utilizará como ejemplo la hidrólisis del ATP, pero el procedimiento tiene aplicación general.

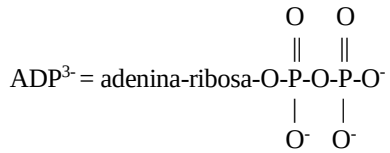
En solución acuosa, no lejos de pH = 7, las especies más importantes que se incluyen en las denominaciones ATP, ADP y $P_i$ son las siguientes:



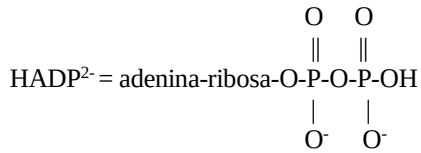
$ATP^{4-}$ = adenina-ribosa-O-P-O-P-O-P-$O^-$



$HATP^{3-}$ = adenina-ribosa-O-P-O-P-O-P-OH



$ADP^{3-}$ = adenina-ribosa-O-P-O-P-$O^-$



$HADP^{2-}$ = adenina-ribosa-O-P-O-P-OH

$HPO_4^{2-}$ y $H_2PO_4^-$

En consecuencia, se puede formular, cuando se indican las concentraciones molales mediante los corchetes:

$$[ATP] = [ATP^{4-}] + [HATP^{3-}]$$

$$[ADP] = [ADP^{3-}] + [HADP^{2-}]$$

$$[P_i] = [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-]$$

de modo que ATP, ADP y $P_i$ en realidad implican varias especies diferentes, cuyas concentraciones (más estrictamente, las actividades) están relacionadas por las constantes de equilibrio:

$$HATP^{3-} \rightarrow ATP^{4-} + H^+ \qquad K_{ATP} = \frac{[ATP^{4-}][H^+]}{} = 1{,}12\times10^{-7}$$

$$[HATP^{3-}]$$

$$HADP^{2-} \rightarrow ADP^{3-} + H^+ \quad K_{ADP} = \frac{[ADP^{3-}][H^+]}{[HADP^{2-}]} = 1{,}32 \times 10^{-7}$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_P = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 1{,}66 \times 10^{-7}$$

Puede verse entonces que la reacción

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$$

involucra en realidad seis especies diferentes cuyas concentraciones relativas están reguladas por la constante de equilibrio suma:

$$K_\Sigma = \frac{[ADP][P_i]}{[ATP]}$$

y las tres ecuaciones de equilibrio de arriba. La reacción que realmente ocurre es:

$$ATP^{4-} + H_2O \rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$$

si bien están presentes todas las especies mencionadas, y la constante de equilibrio verdadera es:

$$K = \frac{[ADP^{3-}][HPO_4^{2-}][H^+]}{[ATP^{4-}]}$$

Puede verse que:

$$[ATP] = [ATP^{4-}] + [HATP^{3-}] = [ATP^{4+}]\{1 + \frac{[H^+]}{K_{ATP}}\}$$

por aplicación de la constante de equilibrio. Similarmente:

$$[ADP] = [ADP^{3-}]\{1 + \frac{[H^+]}{K_{ADP}}\}$$

y

$$[P_i] = [HPO_4^{2-}]\{1 + \frac{[H^+]}{K_P}\}$$

de modo que al sustituír en la expresión de $K_\Sigma$ se tiene:

$$K_\Sigma = \frac{K}{[H^+]} \left( \frac{(1 + \frac{[H^+]}{K_{ADP}})(1 + \frac{[H^+]}{K_P})}{1 + \frac{[H^+]}{K_{ATP}}} \right)$$

El cálculo del factor dependiente de los valores de $[H^+]$ conduce a la curva de $K_\Sigma/K$ representada en la **Figura 11-18** en función del pH. Evidentemente, el valor de $\Delta\mu°_\Sigma$ correspondiente a $K_\Sigma$ también dependerá del pH, mientras que $\Delta\mu°$, correspondiente a la verdadera constante de equilibrio, no dependerá del pH.

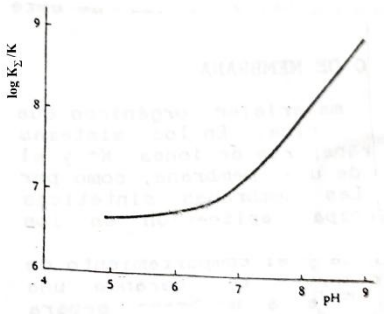



**Figura 11-18:** Dependencia de la relación entre $K_\Sigma$ y K con el pH.

En muchos sistemas biológicos las especies que contienen grupos fosfato tienden a formar iones complejos con los iones metálicos de la solución. Los más importantes son los complejos con iones $Mg^{+2}$. Así viene a resultar una serie de equilibrios semejantes a los que tenían lugar al fijarse iones $H^+$. En la **Tabla 11-IX** se reseñan las especies más importantes y las correspondientes reacciones.

Tabla 11-IX

Especies más importantes, equilibrios y constantes de equilibrio de los sitemas ADP, ATP y $P_i$ a pH ≈ 7 y concentración de iones $Mg^{2+}$ 1 m.

| Equilibrio | pK | K |
|---|---|---|
| $MgATP^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + ATP^{4-}$ | 4,00 | $1x10^{-4}$ |
| $MgHATP^{-} \rightarrow Mg^{2+} + HATP^{3-}$ | 1,49 | $3,2x10^{-2}$ |
| $MgADP^{-} \rightarrow Mg^{2+} + ADP^{3-}$ | 3,01 | $9,8x10^{-4}$ |
| $MgHADP \rightarrow Mg^{+2} + HADP^{2-}$ | 1,45 | $3,6x10^{-2}$ |
| $MgHPO_4 \rightarrow Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$ | 1,88 | $1,3x10^{-2}$ |

Se podría ahora seleccionar valores fijos del pH y deducir expresiones que den la dependencia de $K_\Sigma$ con la concentración de iones magnesio, de la misma forma como se hizo al deducir la dependencia de dicha constante con la concentración de iones $H^+$. En las **Figuras 11-19 y 11-20** se ve el tratamiento hecho a este problema con una computadora teniendo en cuenta la dependencia de $K_\Sigma$ y $\Delta\mu°_\Sigma$ con pH y pMg, además de algunas otras especies menos importantes que han sido omitidas aquí. A 25 °C, pH = 7 y una concentración de iones $Mg^{2+}$ de 0,35 M (pMg = 1,45), el factor que es comparable al deducido para la dependencia con $[H^+]$ es:

$$K_\Sigma = K(4,87x10^6) \qquad (11\text{-}19)$$

El valor de K que se obtiene es de 0,6, de modo que los valores de $K_\Sigma$ pueden representarse por:

$$K_\Sigma = 0,6.f([H^+],[Mg^{2+}]) \qquad (11\text{-}20)$$

Obsérvese en las **Figuras 11-29 y 11-20** que tanto $K_\Sigma$ como $\Delta\mu°_\Sigma$ son funciones de las concentraciones de $H^+$ y $Mg^{2+}$. Sin embargo, esta última dependencia sólo se hace notable a concentraciones de $Mg^{2+}$ superiores a $10^{-4}$ m, mientras que a concentraciones menores no es necesario tener en cuenta la influencia de este último ión.

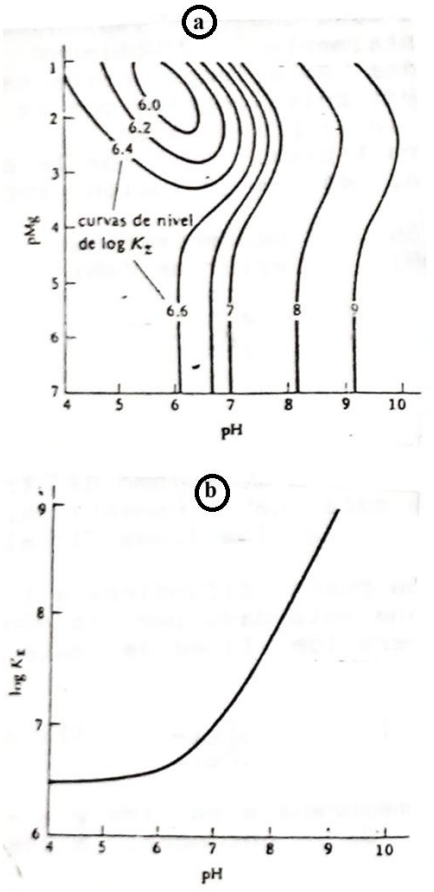



Figura11-19 : (a) Valores de log $K_\Sigma$ en función del pH y del pMg. (b) Valores de log $K_\Sigma$ según la ecuación 11-19 con K = 0,6. Observar que la curva se corresponde con el resultado de (a) para bajos valores de pMg.

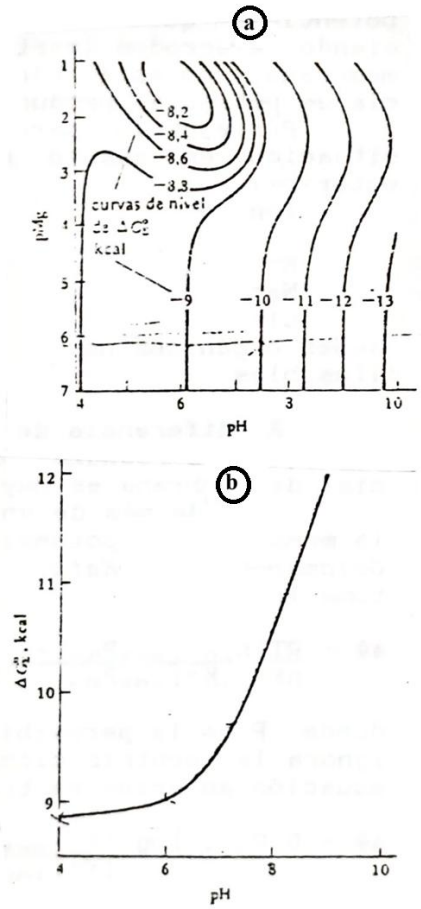



Figura 11-20: Comparación de los valors de $\Delta\mu_\Sigma°$ (a) en función del pH y del pMg, con (b) los valores calculados a partir de los valores de log $K_\Sigma$ de la figura anterior.

## TRANSPORTE IONICO INDIVIDUAL Y EQUILIBRIO DE MEMBRANA

Se pueden producir electrodos de materiales orgánicos que permiten el paso de una sola especie iónica. En los sistemas biológicos es frecuente considerar el transporte de iones $K^+$ y el potencial eléctrico resultante a través de una membrana, como, por ejemplo, la de una célula nerviosa. Las membranas sintéticas premeables a los iones tienen su principal aplicación en los electrodos selectivos de iones.

La relación entre la migración iónica y el comportamiento de un potencial de electrodo se puede observar considerando una membrana permeable a los iones $K^+$. Si esta membrana separa soluciones con actividades diferentes de iones $K^+$, debe existir una tendencia a que dichos iones se difundan desde el compartimiento de concentración mayor al que tiene solución de menor concentracion. Se llega a tener una situación de equilibrio debido a las fuerzas eléctricas producidas por el desequilibrio de cargas. La carga eléctrica incompensada se puede expresar en función de una diferencia de potencial eléctrico $\Delta\Phi$ entre ambas caras de la membrana.

La tendencia de los iones $K^+$ a difundir de la solución más concentrada a la más diluida está dada por el trabajo osmótico o energía libre osmótica:

$$\Delta\mu_{osmot} = RT\ Ln\ (a_2/a_1) \qquad (11\text{-}21)$$

donde $a_2$ es la actividad del ión $K^+$ en la solución más diluida, y $a_1$ en la más concentrada. Por otro lado, al pasar iones $K^+$ a través de la membrana sin sus contraiones, se produce una diferencia de potencial $\Delta\Phi$ que se opone al paso, con una energía libre eléctrica:

$$\Delta\mu_{eléc} = -ZF\Delta\Phi \qquad (11\text{-}22)$$

y en el equilibrio la suma de ambas energías libres debe ser cero:

$$RT\ Ln\ (a_2/a_1) - ZF\Delta\Phi = 0 \rightarrow \Delta\Phi = \frac{RT}{ZF} Ln\ (a_2/a_1) \qquad (11\text{-}23)$$

donde Z es la valencia del ión que puede atravesar a la membrana. Por ejemplo, una relación típica de concentraciones en iones $K^+$ de los fluidos intra y extracelulares suele ser de 20:1 (35:1 en hematíes). Tomando coeficientes de actividad unitarios para simplificar, el valor correspondiente del potencial de membrana, que se puede calcular con la ecuación anterior es de 0,080 V = 80 mV, resultado análogo al observado en diferencias de potencial eléctrico de membranas biológicas.

En situaciones reales, deberán tenerse en cuenta los coeficientes de actividad, así como el hecho de que el pH puede ser diferente a ambos lados de la membrana, y que puede haber más de un ion para el cual la membrana sea semipermeable, sumándose en ese caso los potenciales debidos a cada uno de ellos. Además, los potenciales que se miden experimentalmente, se obtienen introduciendo electrodos inertes en las dos soluciones separadas por la membrana, y no está claro si es fácil relacionarlos con la diferencia de potencial producida por los iones principales.

Por ejemplo, para una neurona típica, se tiene la siguiente situación en cuanto a los iones en la solución interior y exterior:

| Ión | concentración interior (mM) | concentración exterior (mM) |
|---|---|---|
| $K^+$ | 400 | 15 |
| $Na^+$ | 20 | 440 |
| $Cl^-$ | 120 | 550 |
| iones orgánicos no difusibles | 350 | - |

A diferencia de los iones $Na^+$ y $K^+$, los iones $Cl^-$ no son bombeados a través de la membrana por un mecanismo de transporte activo, y el interior de la célula está negativamente cargado, de modo que los rechaza. La contribución de los iones $Cl^-$ al potencial de membrana es muy pequeño.

Cuando más de un tipo de ión puede difundirse a través de la membrana, el potencial de membrana está dado por la ecuación de ***Goldman-Hodgkin-Katz***, la cual, para los fines de este ejemplo, toma la forma:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_{ext}P_{K+} + [Na^+]_{ext}P_{Na+} + [Cl^-]_{ext}P_{Cl-}}{[K^+]_{int}P_{K+} + [Na^+]_{int}P_{Na+} + [Cl^-]_{int}P_{Cl-}} \qquad (11\text{-}24)$$

donde $P_i$ es la permeabilidad de la membrana a un ión y n =1. Si se ignora la contribución mínima del $Cl^-$, entonces, a 298 K, la ecuación anterior se transforma en:

$$\Delta\Phi = 0{,}0591 \log \frac{[K^+]_{ext}P_{K+}/P_{Na+} + [Na^+]_{ext}}{[K^+]_{int}P_{K+}/P_{Na+} + [Na^+]_{int}} \qquad (11\text{-}25)$$

y como en reposo $P_{K+}/P_{Na+} \approx 100$, resulta que $\Delta\Phi$ = - 78 mV, un valor muy cercano al medido de - 75 mV.

Si la neurona es estimulada química, eléctrica o mecánicamente, su membrana celular se vuelve más permeable al sodio que al potasio, y $P_{K+}/P_{Na+} \approx 0{,}17$. La permeabilidad de la membrana al $K^+$ no varía mucho, pero la del sodio aumenta unas 600 veces. Esto causa un aumento brusco de la concentración de sodio en el interior de la membrana por difusión (la membrana está ***"despolarizada"***) y el potencial de membrana sube a + 42 mV en un tiempo del orden del ms, regresando luego al valor original (**Figura 11-21**). El ascenso y descenso repentino del potencial de membrana se conoce como ***"potencial de acción"***.

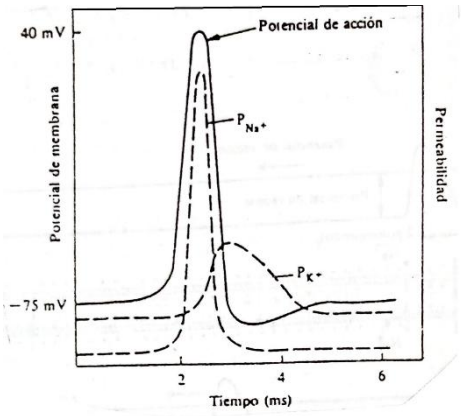



**Figura 11-21:** Ascenso y descenso de un potencial de acción y cambios en la permeabilidad de la membrana a los iones $Na^+$ y $K^+$ durante el período de acción.

El potencial de membrana vuelve al valor original por dos factores: primero, la permeabilidad acrecentada a los iones sodio se interrumpe rápidamente luego del flujo inicial de iones $Na^+$ hacia el interior de la célula, por un mecanismo aún no conocido, y segundo, la permeabilidad de la membrana a los iones potasio se incrementa por encima de su valor de reposo un período de tiempo del orden del ms. Esto hace que el potencial de membrana descienda por debajo de los -75 mV antes de volver al valor de reposo, momento en que la célula está lista a reexitarse.

La propagación de la excitación a lo largo de los axones de las células nerviosas no ocurre por conductividad como en un cable, porque el contenido del axon (axoplasma) tiene una resistencia del orden de $10^8$ veces la del cobre. Pero cuando se genera un potencial de acción en un sitio particular de una neurona, éste se mueve con rapidez y sin disminución de su intensidad a lo largo del axón. En la **Figura 11-22** se muestra el mecanismo de propagación del potencial de acción. La afluencia despolarizante de los iones $Na^+$ en el sitio inmediato del potencial de acción hace que el potencial de membrana de las regiones adyacentes se despolarice lentamente. Cuando la despolarización lenta ha impulsado el potencial de membrana adyacente más allá de cierto valor,llamado ***potencial de umbral***, la permeabilidadde la membrana a los iones $Na^+$ aumenta en forma notable y hay un flujo de estos iones al interior de la célula, mayor que el de los iones $K^+$. Esto hace que el potencial se vuelva más positivo y en ese sitio se genere un potencial de acción. Este evento causa una despolarización lenta en el sitio adyacente más abajo del sitio original y así sucesivamente. De esta forma el impulso recorre la neurona sin disminuir su amplitud. La velocidad de desplazamiento de los potenciales de acción más rápidos en nervios humanos a lo largo del axón es de aproximadamente 30 $m.s^{-1}$.

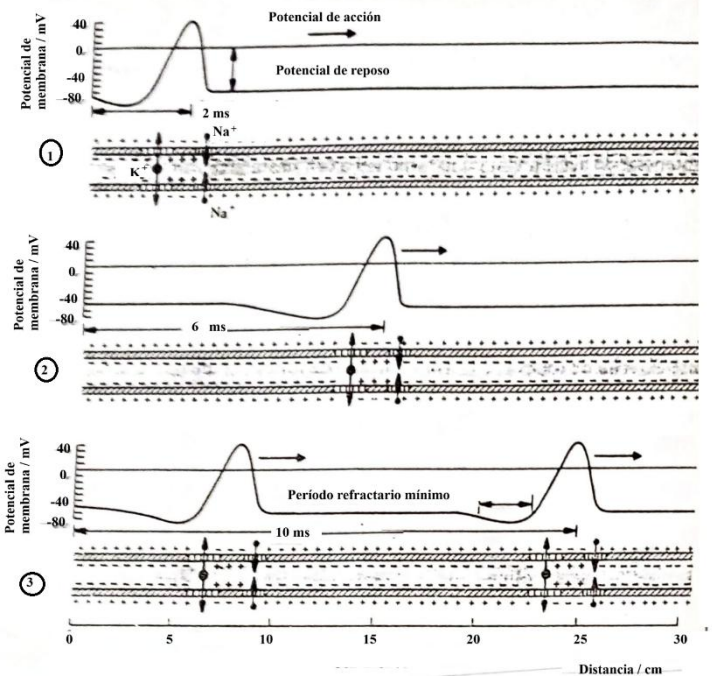
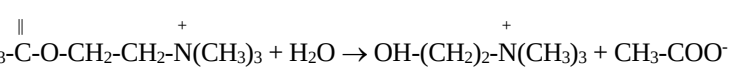



**Figura 11-22**: Mecanismo de propagación de los impulsos nerviosos. La propagación a lo largo del axón coincide con el flujo de iones sodio hacia el interior, seguido por un flujo de iones potasio hacia el exterior, a través de canalaes que son controlados o desbloqueados por cambios de potencial a través de la membrana del

axón. El evento eléctrico que envía el impulso nervioso a moverse a lo largo del axón se origina normalmente en el cuerpo celular, comenzando con una ligera despolarización o disminución del potencial negativo a través de la membrana del axón. Esto abre algunos canales para el sodio, que entra al axón, lo que hace que el potencial se desplace más. El flujo de iones sodio se acelera hasta que la superficie interna de la membrana se hace positiva. El potencial inverso cierra el canal de sodio y abre el de potasio, que fluye hacia afuera y restablece el potencial negativo. El potencial inverso, conocido como potencial de acción, se propaga por si mismo a lo largo del axón (1,2). Luego de un breve período puede aparecer un segundo impulso (3).

El potencial de acción recorre el axón hasta encontrar una ***juntura sináptica*** (conexión entre neuronas) o una juntura neuromuscular. La llegada de un potencial de acción a una sinapsia inicia la liberación de un ***neurotransmisor***, que es una pequeña molécula difundible tal como la acetilcolina, que se encuentra en las vesículas sinápticas. Las moléculas de acetilcolina se difunden hacia las membranas postsinápticas, donde producen un gran cambio de permeabilidad de las membranas, aumentando el flujo interno de iones $Na^+$ y (en menor proporción) el externo de $K^+$. Esto despolariza la membrana postsináptica e inicia un potencial de acción en el siguiente axón. Por útimo, la acetilcolina se hidroliza a colina y acetato por acción de la enzima acetilcolinesterasa:



En forma semejante, el potencial de acción generado en una neurona puede ser transmitido a una célula muscular. Es interesante saber que se genera un gran potencial de acción en las células musculares del corazón en cada latido, que produce corriente suficiente como para detectarla colocando electrodos en el tórax. Luego de una amplificación, las señales se pueden registrar en una planilla o un osciloscopio, dando un ***electrocardiograma***, de gran valor para diagnóstico de trastornos cardíacos.

## MEDICIONES DE pH

Si se tiene una pila cuya reacción incluya a los iones $H^+$, se tendrá la expresión:

$$E = E° - \frac{0{,}05915}{n} \text{Log} \left(\frac{a_{prod}}{a_{rvos}}\right) a_{H+} = E° - \frac{0{,}05915}{n} \text{Log} \left(\frac{a_{prod}}{a_{rvos}}\right) - \frac{0{,}05915}{n} \text{Log}\, a_{H+} \qquad (11\text{-}26)$$

$$\underbrace{\qquad\qquad C \qquad\qquad}$$

y si los reactivos y productos de la reacción no se modifican durante las medicioens de pH, entonces

$$E = C + \frac{0{,}05915}{n} pH \rightarrow pH = \frac{(E - C)n}{0{,}05915} \qquad (11\text{-}27)$$

es decir, una vez medida la fem a un dado pH conocido, se puede calcular C. Entonces, poniendo una nueva solución de diferente pH, se mide E y con la ecuación anterior se determina el pH.

## STANDARD DE PH

En las convenciones inglesa, japonesa y estadounidense, se usa como standard de pH una solución 0,05 M de ftalato ácido de potasio, cuyo pH es exactamente 4,00 a 15 °C. A otras temperaturas el pH de esta solución está dado por las ecuaciones:

$$pH = 4{,}00 + 0{,}5\frac{(t - 15)^2}{100} \qquad 0 < t < 55\ °C \qquad (11\text{-}28)$$

y

$$pH = 4{,}00 + 0{,}5\frac{(t - 15)^2}{100} - \frac{t - 55}{500} \qquad 55 < t < 95\ °C \qquad (11\text{-}29)$$

## ELECTRODO DE HIDRÓGENO

El electrodo de hidrogeno consiste, esencialmente, de una lámina de platino limpia, recubierta con una delgada capa de platino finamente dividido (negro de platino) para acelerar el establecimiento del potencial eléctrico, el cual es capaz de establecer reversible-mente la reacción

$H^+ + e = 0{,}5H_2(g)$

en la interfase platino-solución. El electrodo se sumerge en la solución que se está investigando y el gas hidrógeno electrolítico (99,8 % de pureza) a 1 atm de presión se hace burbujear a través de la solución y sobre el electrodo, de tal manera que la superficie del electrodo y la solución adyacente estén saturadas todo el tiempo con el gas. La vida del electrodo es de 7-20 días antes que la respuesta se vuelva errática. Los detalles de la construcción se ven en la **Figura 11-23.**

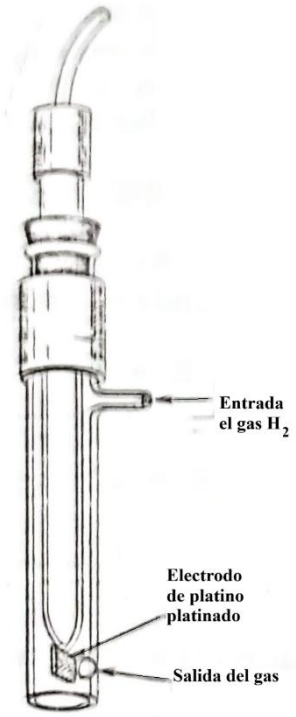



**Figura 11-23**: electrodo de hidrógeno.

**ELECTRODO DE VIDRIO**

Desde principios del siglo XX se conocía que ciertos tipos de vidrio desarrollaban una diferencia de potencial cuando separaban soluciones con distinta actividad del ión $H^+$, y que dicho potencial era una función lineal del pH, pero dada la elevada resistencia del vidrio, por mucho tiempo fue impráctica su medición. Recién en los años 1930, con el desarrollo de las válvulas termoiónicas, pudo darse forma práctica al electrodo de vidrio, al desarrollar el peachímetro. La causa por la cual se desarrolla este potencial en la membrana de vidrio se conoce recién desde fines de la década de 1970.

Una de las composiciones de vidrios sensibles al pH es el Corning 0,15: $Na_2O$ 22 %, CaO 6 %, $SiO_2$ 72 %. En la **Figura 11-24** se ve un corte de un electrodo de vidrio común. En un extremo tiene un bulbo de vidrio sensible, lleno con una solución de actividad de $H^+$ constante, y en contacto con un electrodo reversible interno, generalmente de Ag/AgCl/$Cl^-$.

El diagrama de la **figura 11-25** es la representación esquemática de corte de la membrana de vidrio (que tiene un espesor del orden de 0,05 mm).

Para que un vidrio sea sensible a la actividad del $H^+$, debe poder hidratarse, formando a ambos lados una capa de gel hidratado donde se produce un intercambio iónico entre iones $Na^+$ y $H^+$:

$Vidrio.Na + H^+ = Vidrio.H + Na^+$

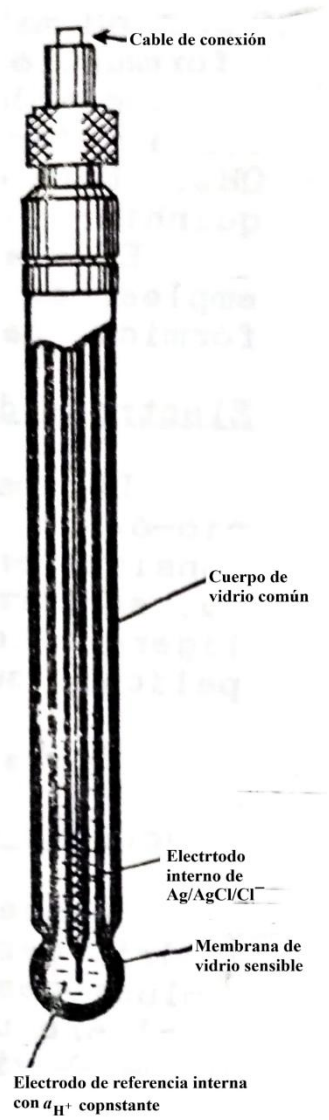



**Figura 11-24**: electrodo combinado de vidrio.

| | $E_1$ | | | $E_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Solución externa lugares de la superficie ocupados por $H^+$ | gel hidratado -----$10^{-4}$ mm---------- lugares ocupados por una mezcla de iones $H^+$ y $Na^+$ | capa de vidrio seco ------0,1 mm ------- Todos los sitios ocupados por iones $Na^+$ | gel hidratado -----$10^{-4}$ mm---------- lugares ocupados por una mezcla de iones $H^+$ y $Na^+$ | Solución interna lugares de la superficie ocupados por $H^+$ |
| $a_{H+} = a_1$ | | | | $a_{H+} = a_2$ |

|----------Vidrio sensible----------|

**Figura 11-25**: Representación esquemática de una membrana de vidrio.

Ambas capas hidratadas están separadas por una capa de vidrio seco, en que todos los lugares disponibles están ocupados por iones $Na^+$. Como se trata del mismo vidrio a ambos lados, se supone que el número de sitios de intercambio es el mismo, de modo que la extensión del potencial en la interfase dependerá de la actividad del ion $H^+$ en la solución adyacente. En cada cara se desarrollará entonces un potencial de interfase solución-vidrio hidratado:

$$E_1 = \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{a_{H+}(\text{solución})}{a_{H+}(\text{gel hidratado})} \qquad (11\text{-}30)$$

y como en ambas caras los potenciales tendrán signos opuestos:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{a_{H+,2}}{a_{H+,1}} (a_{H+,1}/a_{H+,2})_{(\text{gel hidratado})} \qquad (11\text{-}31)$$

y puesto que $a_{H+,2}$ es constante (es la solución interna del electrodo) y la relación de actividades de hidrógeno en el gel hidratado interno y externo es constante, entonces:

$$E = K + \frac{RT}{F} pH \qquad (11\text{-}32)$$

Por otro lado, dada la fuerte diferencia en movilidades de los iones $H^+$ y $Na^+$, se producirá un potencial de unión líquida $E_j$ debido a que los iones $H^+$ difunden hacia adentro, y los $Na^+$ hacia afuera del vidrio seco al gel hidratado. Se producirán dos $E_j$ opuestos y aproximadamente iguales, uno en cada cara del vidrio, que se cancelarán.

La pila puede completarse con un electrodo de referencia (calomel o Ag/AgCl) externo, como se ve en la **Figura 11-26**, o puede usarse un electrodo combinado, en el cual el electrodo de referencia está incluído en el cuerpo del electrodo principal, como se muestra en la **Figura 11-27.**

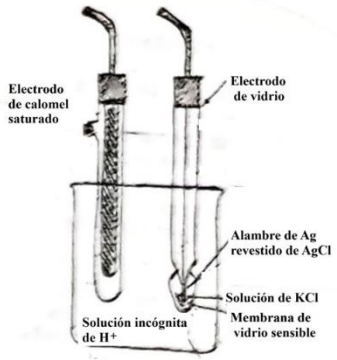



Figura 11-26: sistema típico de electrodos para la medición potenciométrica del pH.

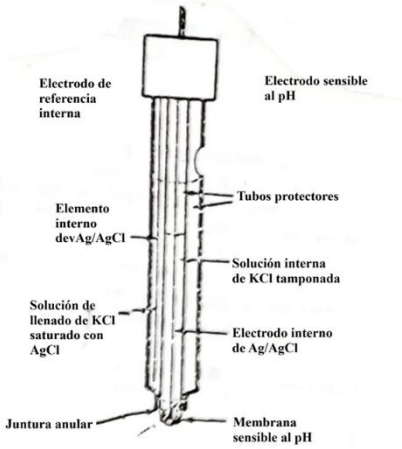



Figura 11-27: Electrodo combinado

## ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Son electrodos cuyo potencial responde preferentemente a la actividad de un determinado ión:

$$E = E° \pm \frac{RT}{Z_i F} \text{Ln } a_i \qquad (11\text{-}33)$$

donde $Z_i$ es la valencia del ión i. Pueden ser electrodos de vidrio, de estado sólido, de precipitados, de membrana líquida, de enzimas y sensores de gases. Todos ellos involucran un proceso de intercambio iónico en el mecanismo de determinación del potencial. Tienen varias ventajas sobre los métodos convencionales de determinación de concentraciones iónicas (aunque los electrodos detectan actividades y no concentraciones): no afectan la solución que se está analizando, son portátiles, poco costosos y de rápido uso.

-***Electrodos de membrana de vidrio***: son variantes del de vidrio para pH, en los que la membrana es de un vidrio especial, sensible a determinado ion, pero no exclusivamente a él. Ciertos iones distintos del ion primario A, para el cual ha sido diseñado el electrodo, pueden producir una respuesta de este. Esto conduce a determinaciones erróneas de actividad de A, si se está en presencia de los iones interferentes. La selectividad o habilidad de un electrodo selectivo de iones para distinguir entre diferentes iones en la misma solución se expresa con el coeficiente de selectividad $\mathbf{k^{pot}_{A,B}}$, donde A es el ión primario y B un interferente. El potencial del electrodo es:

$$E = C + \frac{2{,}303RT}{Z_A F} \text{Log}\,(a_A + k^{pot}_{A,B}(a_B)^{ZA/ZB} + \text{términos similares para otros interferentes}) \qquad (11\text{-}34)$$

Cuanto más pequeño sea $k^{pot}_{A,B}$, mayor es la selectividad del electrodo a favor del ion A con respecto al B.

Los electrodos de vidrio selectivos se usan preferentemente para $H^+$, $Na^+$, $Li^+$ y $Ag^+$. La respuesta de los electrodos es relativamente independiente del anión que acompaña al catión, a menos que ataque al vidrio o reaccione con el catión. La celda electroquímica completa es como en el caso del electrodo de vidrio para pH, que es un caso particular. Generalmente, excepto el de pH, los otros electrodos selectivos de iones son simples, y hay que completar la pila con un electrodo de referencia externa (calomel o Ag/AgCl/$Cl^-$).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Electrodo de referencia interna | electrodo interno sensible | membrana de vidrio | solución a medir | electrodo externo de referencia |

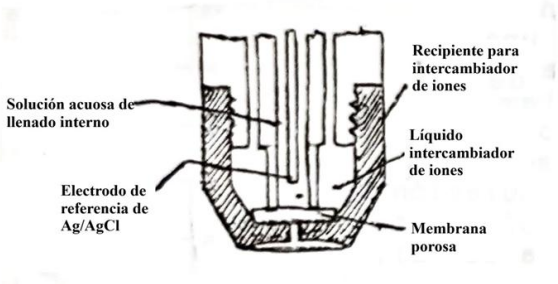
|----------Electrodo de vidrio ----------|

Esquema de pila armada con un electrodo selectivo de iones.

-***Electrodos de membrana líquida*:** El intercambiador iónico es un líquido orgánico que está situado en una membrana porosa, uno de cuyos lados está en contacto con la solución a medir, y el otro en contacto con la solución del electrodo de referencia interna. En algunos casos, el intercambiador es el plastificante de una membrana de plástico, generalmente cloruro de polivinilo (PVC). Por ejemplo, el electrodo de $Ca^{2+}$ **(Figura 11-28)** tiene la sal de calcio del ácido bis (2-etilhexil)fosfórico (d2EHP) que es insoluble en agua, disuelto en alcoholes superiores de cadena recta. En la interfase hidrocarburo-agua, esta sal puede intercambiar sus iones $Ca^{2+}$ con los de la solución. De esta forma, los grupos d2EHP pueden transportar a los iones $Ca^{2+}$ en ambas direcciones de la membrana, hasta establecer el equilibrio. La solución acuosa de llenado interno tiene una actividad fija de iones $Ca^{2+}$ y $Cl^-$.

Entre otros, hay electrodos de este tipo para $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Fe^{3+}$, $K^+$, $NH_4^+$ etc.

Los electrodos de membrana líquida deben recargarse con intercambiador cada 1-3 meses, y también recambiar la membrana porosa.



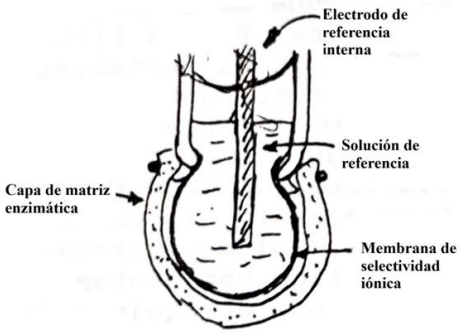




Figura 11-28: Electrodo de mem brana líquida.

Figura 11-29: Electrodo de enzimas.

-***Electrodos de enzimas*:** La enzima se fija en una capa de gel que recubre a un electrodo de vidrio convencional sensible a los cationes, por ejemplo, con un electrodo selectivo al ión $NH_4^+$ (**Figura 11-29)**, la capa de gel de acrilamida se carga con enzima ureasa y se fija al electrodo con una red de nylon poroso o una película delgada de celofán. La ureasa actua específicamente sobre la urea en la solución de muestra, produciendo iones amonio que difunden a través de la capa de gel y son detectados por el electrodo. El potencial es proporcional a la actividad del sustrato en las soluciones problema. Existen miles de combinaciones de sustratos y de enzimas que pueden producir sustancias detectables con electrodos selectivos de iones. Con algunas modificaciones, este sistema de electrodos puede invertirse, colocando el sustrato en la capa que rodea al bulbo de vidrio, de modo que ahora detectará concentración de una enzima específica.

## TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Se construye una pila en la que la especie que se titula influye en la fem de la pila, a través de un

electrodo indicador cuyo potencial depende de la especie que aparece o desaparece en la titulación, por ejemplo, si es una titulación ácido-base, se usa un electrtodo de vidrio, si se titula $Ag^+$ con $Cl^-$, se usa un electrodo de plata metálica. La pila se completa con un electrodo de referencia (**Figura 11-30**).

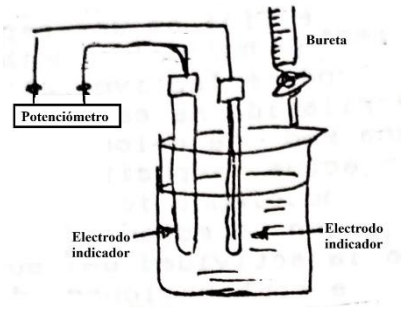



Figura 12-30: Dispositivo para titulaciones potenciométricas.

Además del establecimiento del punto de equivalencia de la reacción, el trazo de la curva completa de titulación potenciométrica proporciona información adicional relativa a la muestra y sus reacciones.

Una de las principales ventajas de las titulaciones potenciométricas es su aplicabilidad a soluciones turbias, fluorescentes, opacas o coloreadas, o cuando no se dispone de indicadores visuales adecuados. En una titulación de mezclas, puede establecerse una sucesión de puntos de equivalencia.

Una titulación ácido-base, usando un electrodo de vidrio como electrodo indicador, puede ser un buen ejemplo: la curva de titulación (pH vs. volumen agregado de titulante) se grafica por puntos (**Figura 11-31**), y el punto de equivalencia está en el punto de inflexión. Pero este es algo difícil de detectar, por lo que es conveniente realizar la derivada primera $dpH/dV = \Delta pH/\Delta V$, donde $\Delta pH = pH_2 - pH_1$ y $\Delta V = V_2 - V_1$, que se grafica en el volumen $V' = (V_1 + V_2)/2$. Esta curva tiene un máximo en el punto de equivalencia. Aún es mejor hallar la derivada segunda:

$$\frac{d^2pH}{dV^2} = \frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} \qquad (11\text{-}35)$$

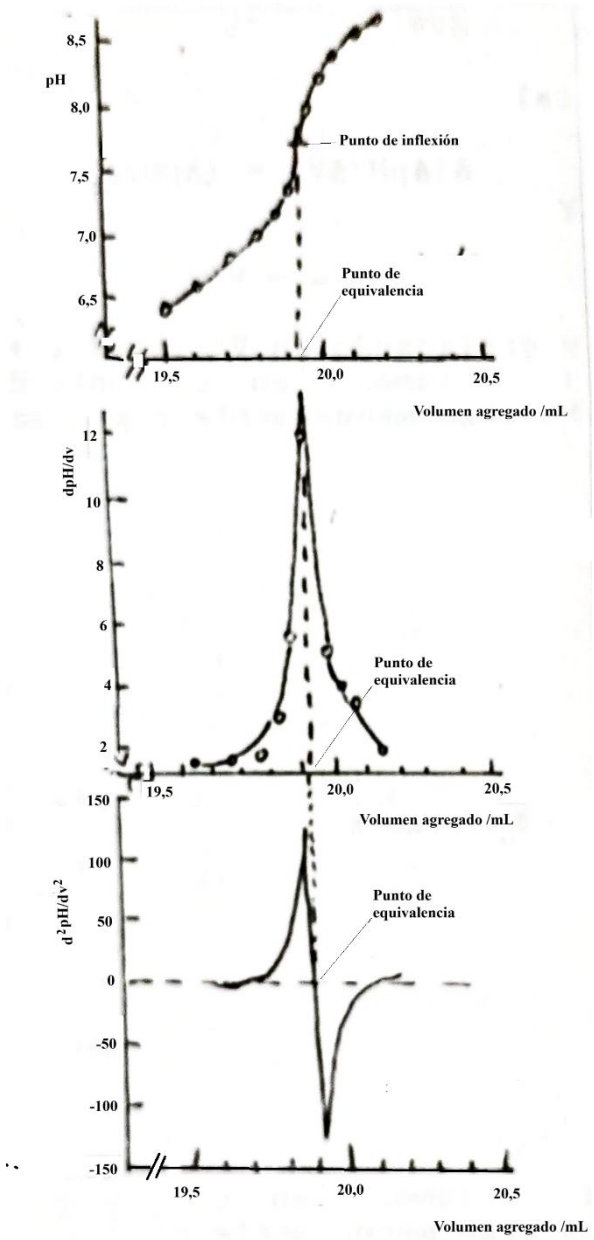
calculando

$$\Delta(\Delta pH/\Delta V) = (\Delta pH/\Delta V)_{2'} - (\Delta pH/\Delta V)_{1'} \qquad (11\text{-}36)$$

y

$$\Delta V = V'_2 - V'_1 \qquad (11\text{-}37)$$

y graficando en $V'' = (V'_1 + V'_2)/2$ . Esta curva corta al eje de los volúmenes en el punto de equivalencia. El procedimiento puede hacerse manualmente o por medios electrónicos.




ura 12-31: Titulación potenciométrica. Curva de pH vs. volumen agregado, y su derivada primera y segunda.

# 12
# CINETICA Y MECANISMODE LAS REACCIONES

## VELOCIDAD DE REACCION

Las reacciones químicas ocurren a velocidades muy dispares. Así, mientras que una solución de HCl 0,1 M es neutralizada hasta la mitad por igual cantidad de solución de KOH 0,1 M en menos de $10^{-9}$ s, la hidrólisis de un éster puede llegar a su punto medio en varias horas, y existen reacciones tan lentas que en la práctica se considera que no ocurren, por ejemplo, la combinación de cloro e hidrógeno gaseososa para formar HCl, en ausencia de catalizadores o luz solar.

La velocidad con que ocurre una reacción química depende de la concentración de las especies reaccionantes y se define como la velocidad a la cual cambia la concentración de una o varias de las especies químicas participantes en la reacción, bajo una serie de condiciones dadas. Experimentalmente, se estudia viendo cómo cambia esta velocidad al variar las concentraciones de los reactivos y los productos en el transcurso del tiempo. Estos estudios se agrupan bajo la denominación de ***"cinética de reacción"***, y los resultados se expresan en lo que se llama la ***"ecuación de velocidad"***, que generalmente tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = v = k(T).f(C) \qquad (12\text{-}1)$$

donde k(T) es la constante de velocidad, dependiente de la temperatura y *f*(C) es una función dependiente de la concentración de algún(os) reactivo(s) y/o producto(s). La velocidad se mide por la aparición o desaparición de una sustancia en función del tiempo.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

El cambio en la concentración de uno o más reactivos se puede seguir con diversos métodos, tales como la aparición o desaparición de un color, cuando una de las sustancias intevinientes es coloreada, la variación del pH cuando el ión $H^+$ es una de los reactivos o productos, la formación de un precipitado, la emisión de radiación, la actividad óptica de alguna sustancia, la variación del volumen, la variación de la presión en un sistema gaseoso, cuando varía el número de moles, etc. Cuando se usan propiedades físicas puede seguirse el curso de la reacción en forma continua, lo que en algunos casos permite obtener un registro gráfico que mejora notablemente la exactitud, mientras que si se usan métodos analíticos lo corriente es extraer pequeñas muestras del sistema a intervalos regulares de tiempo. Si el método analítico es lento comparado con el semiperíodo de la reacción (tiempo en el que se produce la mitad de la reacción), se suele *"congelar"* la reacción en la muestra, es decir, impedir que siga procediendo, ya sea introduciendo un reactivo que inhiba a la reacción, ya sea disminuyendo la temperatura, lo cual reduce la velocidad de esta.

Las reacciones deben efectuarse en recipientes que no sean atacados por los reactivos o productos. Como, especialmente en reacciones gaseosas, las superficies del recipiente pueden influenciar a la reacción, si se desea eliminar esta influencia se usan varios recipientes de distinta relación superficie/volumen y se extrapolan los resultados al valor cero de esta. El sistema debe ser termostatizado al 0,1 °C, ya que la temperatura afecta mucho a la velocidad de reacción.

El tiempo que tarda en iniciarse la rección debe ser despreciable comparado con el semiperíodo de la reacción. Por ejemplo, la reacción se debe iniciar mezclando rápidamente los reactivos, o, en una reacción en que interviene una sola sustancia (descomposición, polimerización, isomerización), se mantiene a ésta a una temperatura lo suficientemente baja como para que la reacción no se produzca, calentando luego rápidamente hasta alcanzar una temperatura a la cual la reacción tenga una velocidad medible.

Algunas reacciones son muy rápidas y el tiempo que se tarda en mezclar a las especies reaccionantes o en calentarlas hasta la temperatura de trabajo, así como el requerido para el análisis de las mezclas, son significativos comparados con el semiperído de la reacción, cometiéndose un error apreciable.

Un método empleado en estos casos es una modificación del usado en reacciones de semiperíodo largo, que permiten la mezcla de reactivos muy rápida, tal como la técnica de *"circulación detenida"*, en que los reactivos se introducen rápidamente por los tubos A y B (**Figura 12-1**), entrando en la cámara de mezclado C, diseñada de tal manera que los chorros de ambos reactivos choquen entre sí mezclándose en cuestión de un milisegundo. Luego la mezcla va a la célula de reacción D. En el caso de que la reacción sea tán rápida que no se pueden extraer muestras para realizar análisis químicos, se usan técnicas que permitan obtener instantáneamente alguna propiedad de las sustancias comprometidas en la reacción, por ejemplo, la absorción de la luz a determinada frecuencia, y cuyo registro se puede hacer por medios electrónicos.

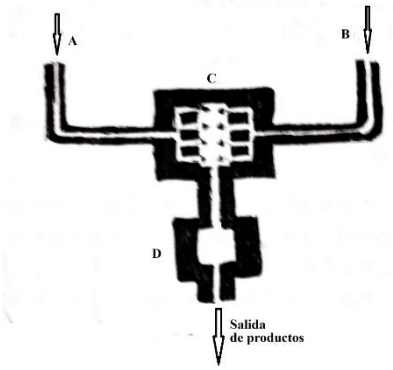



Figura 12-1: Técnica de circulación detenida.

Otro método para el estudio de reacciones muy rápidas son las mediciones de ***"tiempo de relajación"***. Consiste en dejar que la reacción llegue al equilibrio, y perturbar éste empleando para ello distintos métodos, por ejemplo un cambio brusco de temperatura o presión, o sometiendo al sistema a ondas de choque. Con ésto el sistema deja de estar en equilibrio, y se mide la velocidad con la cual vuelve a él (tiempo de ralajación), por medio de técnicas electrónicas de alta velocidad. Estos tiempos medidos son del orden de los milisegundos o microsegundos, pudiéndose determinar constantes de velocidad del orden de $10^{11}$ $L.mol^{-1}s^{-1}$, como la de la neutralización del ión $H^+$ con $OH^-$ en solución.

## ECUACIONES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE LA REACCION

La velocidad de la reacción se expresa generalmente en función de la disminución de la concentración presente de alguno o algunos de los reactivos.

En algunos casos no muy usuales, se expresa en función del aumento de la concentración de algún producto. En líquidos y soluciones, la concentración se expresa en molaridad. En sistemas gaseosos a volumen constante, se prefiere expresar la concentración en presión parcial, ya que es proporcional a ésta:

$$P = (n/V)RT = CRT \qquad (12\text{-}2)$$

La velocidad de reacción se toma siempre positiva, por consiguiente, en la reacción genérica:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (12\text{-}3)$$

si la velocidad se expresa en función de la disminución de uno de los reactivos, será:

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \qquad (12\text{-}4)$$

ya que d[A] y d[B] son negativos al aumentar el tiempo t, razón del signo menos. Si se pone la velocidad en función del aumento de un producto, entonces:

$$\text{velocidad} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \qquad (12\text{-}5)$$

Las velocidades que son proporcionales a 0, 1, 2, 3,... veces la concentración de los reactivos se llaman de orden cero, primero, segundo, tercero,..., así:

$$\text{velocidad} = k[A] \quad \text{primer orden} \qquad (12\text{-}6)$$

$$\text{velocidad} = k[A]^2 \text{ ó } k[A][B] \quad \text{segundo orden} \qquad (12\text{-}7)$$

$$\text{velocidad} = k[A]^3 \text{ ó } k[A]^2[B], \text{ etc. tercer orden} \qquad (12\text{-}8)$$

Este tipo de expresiones se denominan ***"leyes de velocidad"***.

La velocidad no está forzosamente relacionada con la ecuación estequiométrica de la reacción, sino que es una magnitud estrictamente experimental. Es un grave error intentar deducir el orden de la reacción por su ecuación estequiométrica, ya que existe una gran dependencia del orden con el mecanismo con que se

produce la reacción. Así, por ejemplo, la reacción en fase gaseosa:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

es efectivamente de segundo orden (vel. = $k[H_2][I_2]$) pero en cambio, la reacción, aparentemente igual:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

no es de segundo orden, porque se efectúa por un mecanismo muy complejo, con una ley de velocidad:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \qquad (12\text{-}9)$$

En estos casos no se hable de orden, sino que se indica la ley de velocidad. La transformación térmica del para-hidrógeno en orto-hidrógeno:

$$pH_2 = oH_2$$

no es de primer orden, como podría suponerse, sino de orden fraccionario:

$$-\frac{d[pH_2]}{dt} = k[pH_2]^{3/2} \qquad (12\text{-}10)$$

lo que implica que la reacción ocurre con un mecanismo complejo. La constante de velocidad, también llamada ***velocidad de reacción específica"*** se expresa:

Primer orden: k en tiempo$^{-1}$

segundo orden: k en tiempo$^{-1}$.concentración$^{-1}$

y en general, hay que obtener las dimensiones de la ley de velocidad. La constante de velocidad k es la velocidad de la reacción cuando todos los reactivos intervinientes tienen concentración unitaria, razón por la cual se la llama velocidad específica. El valor 1/k es el tiempo que debería tardar en realizarse la reacción si todas las cooncentraciones iniciales de los reactivos fueran unitarias.

Para hallar la ley que sigue una reacción y los valores de la o las constantes, a partir de los datos experimentales que generalmente adoptan la forma de tablas de pares de valores concentración-tiempo, pueden usarse dos métodos principales:

a) ***El método de integración*****:** se parte de una ecuación cinética que se supone sigue la reacción, por ejemplo, si se piensa que es de primer orden:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (12\text{-}11)$$

y se la integra para obtener una expresión que proporcione la concentración en función del tiempo, comparándose el resultado con la variación experimental de la concentración. Si existe concordancia, se puede determinar la constante por un método gráfico, si no la hay, se debe probar con una ley distinta, por ejemplo, de segundo orden, tercero, etc., hasta hallar una expresión que concuerde con los datos experimentales.

b) ***El método diferencial*****:** se grafica c vs. t y se obtiene gráficamente la pendiente dC/dt en cada punto experimental, comparando luego con la ecuación cinética. Este método es más seguro que el de la integración, sobre todo cuando el comportamiento cinético es complejo, pese al error que se comete al determinar gráficamente la pendiente. Una alternativa es encontrar una curva de ajuste por métodos numéricos y determinar la pendiente por derivación de su ecuación.

Si las concentraciones iniciales de todos los reactivos son iguales, y se gastan en la misma proporción, o si la velocidad depende solamente de la concentración de un solo reactivo, la velocidad de la reacción tendrá la ley:

$$dC/dt = kC^n \qquad (12\text{-}12)$$

y, tomando logaritmos:

$$\log(dC/dt) = \text{Log } k + n\text{Log } C \qquad (12\text{-}13)$$

por lo que, si se grafica log (dC/dt) vs. log C, de la pendiente de la recta resultante se puede obtener el orden n de la reacción y de la ordenada en el origen, la constante de velocidad k **(V. Figura 12-2).**

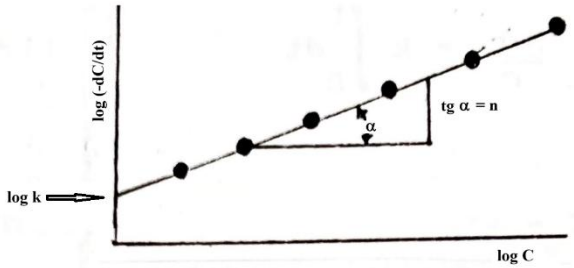



**Figura 12-2:** Aplicación del método diferencial.

Obsérvese que la velocidad de una reacción puede presentar un valor numérico distinto si se cambia la definición. Por ejemplo, en la reacción:

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

se puede ver que la velocidad de aparición del HCl es el doble de la de desaparición de $H_2$ o de $Cl_2$:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = -2\frac{d[Cl_2]}{dt} = -2\frac{d[H_2]}{dt}$$

## RELACION ENTRE LA VELOCIDAD Y EL MECANISMO DE LA REACCION

Si bien más adelante se estudiarán con cierto detalle los mecanismos de las reacciones, puede adelantarse que éstas pueden transcurrir en un solo paso, o en varios pasos sucesivos. La velocidad de una reacción que se efectúa en un solo paso es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos que actúan en ese paso. Cuando la reacción se realiza en dos o más pasos, de los cuales uno es el más lento, ese paso más lento es el que determina la velocidad de la reacción global. Cuando los pasos son de aproximadamente la misma velocidad, el caso es más complejo y se estudiará con cierto detalle más adelante.

## REACCIONES DE PRIMER ORDEN

En estas reacciones, la velocidad depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la primera potencia. Sea C la concentración del reactivo que determina la velocidad de la reacción, entonces:

$$\text{vel.} = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad (12\text{-}14)$$

Sea $C_o$ la concentración del reactivo cuando t = 0 (es decir, la concentración inicial, cuando la reacción aún no comenzó a producirse), entonces:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \rightarrow -\int_{C_o}^{C} \frac{dC}{C} = k\int_{0}^{t} dt \qquad (12\text{-}15)$$

es decir:

$$-\text{Ln } C/C_o = \text{Ln } C_o/C = kt \qquad (12\text{-}16)$$

de donde:

$$\text{Ln } C = -kt + \text{Ln } C_o \qquad (12\text{-}17)$$

Es decir, representando el logaritmo de la concentración en función del tiempo debe obtenerse una recta, de pendiente k. Si se representa C en función de t debe obtenerse una curva exponencial.

En vista de la ecuación 12-16, puede concluirse que en una reacción de primer orden no es necesario utilizar las concentraciones, sino que puede emplearse cualquier magnitud proporcional a élla, ya que al hacer el cociente la constante de proporcionalidad se cancela.

Se llama ***semiperíodo*** de una reacción (en algunos textos, ***"vida media"***), y se nota $t_{1/2}$, al tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de la concentración inicial. En una reacción de primer orden, si $t = t_{1/2}$, entonces $C = C_o/2$ y reemplazando en la ecuación 12-16:

$$\text{Ln}\ \frac{C_o}{C_o/2} = \text{Ln}\ 2 = kt_{1/2} \rightarrow\ t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (12\text{-}18)$$

es decir, en una reacción de primer orden, el semiperíodo de una reacción no depende de la concentración inicial de los reactivos. En un gráfico de C vs. t, si la reacción es de primer orden, puede verse que cualquiera sea la concentración que se elija, ésta se reduce a la mitad en un tiempo $t_{1/2}$ constante. El valor del semiperíodo o vida media es un valor muy útil para especulaciones simicuantitativas.

Las reacciones de desintegración radioactiva, entre otras, son de primer orden.

## CRECIMIENTO BACTERIANO

Cuando se inocula un número inicial de bacterias en un medio de cultivo nuevo (**Figura 12-3**), generalmente se produce un período de inducción, que dura un tiempo $t_o$. Este período se conoce como ***"fase retardada"***, y en él se produce la adaptación de las bacterias al nuevo medio. Luego de este período durante el cual hay muy poca o ninguna actividad de reproducción bacteriana, se produce la ***"fase logarítmica"***, en que las bacterias se reproducen en un ritmo regular, siguiendo una ley asimilable a una cinética de reacción de primer orden. Sea n el número de bacterias, la ley que sigue la fase logarítmica es:

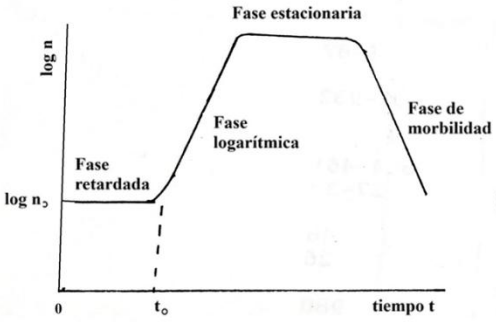



Figura 13-3: Crecimiento bacteriano.

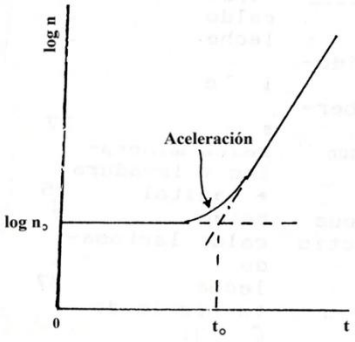



Figura 13-4: Determinación de $t_o$.

$$dn/dt = kn \rightarrow \text{Ln}\ n/n_o = k(t - t_o) \qquad (12\text{-}19)$$

determinándose $t_o$ como la intersección entre las prolongaciones rectas de la fase retardada y la logarítmica (**Figura 12-4**). El tiempo necesario para la duplicación (equivalente al semiperíodo de una reacción) se llama ***"tiempo de generación"*** T:

$$T = 0{,}693/k \qquad (12\text{-}20)$$

y la constante k se llama ***"constante de crecimiento"***. Si T se observa en un solo organismo hay grandes variaciones, pero en un número grande de microorganismos en un dado medio nutriente T es una constante para cada tipo de bacteria (ver **Tabla 12-I**).

Al producirse el cambio de fase, de la estacionaria a la logarítmica, aparece una zona curva de aceleración (**Figura 12-4**) que puede ser más o menos brusca, y que produce una indefinición del tiempo de inducción $t_o$. Para resolver esta dificultad se define convencionalmente el punto de transición como el punto en que se intersecan las prolongaciones de las líneas rectas de las representaciones de ambas fases. Esta zona de transición se debe a que no todas las bacterias son fisiológicamente idénticas al terminar el período de inducción. Es decir, al pasar de una fase a otra, habrá bacterias jóvenes intermedias y viejas, y por ello no pasarán de una fase a la otra al mismo tiempo.

Tabla 12-I

Tiempos de generación de diversas bacterias

| Bacteria | Medio de cultivo | Temperatura (°C) | T minutos |
|---|---|---|---|
| *Bacillus mycoides* | caldo | 37 | 28 |
| *Bacillus thermophilus* | caldo | 55 | 18,3 |
| *Escherichia coli* | caldo | 37 | 17 |
| | leche | 37 | 12,5 |
| *Lactobacillus acidophilus* | leche | 37 | 66-87 |
| *Mycobacterium tuberculosis* | sintético | 37 | 792-932 |
| *Rhiobium japonicum* | sales minerales + levadura + manitol | 5 | 344-461 |
| *Streptococus aureus* | caldo | 37 | 27-30 |
| *Streptococcus lactis* | caldo lactosado | 37 | 48 |
| | leche | 37 | 26 |
| Treponema pallidum | testículo de conejo | 37 | 1980 |

Luego de un cierto tiempo, la velocidad de crecimiento decae gradualmente, hasta que la población baceriana se hace constante. Esta fase se produce comúnmente por agotamiento de un nutriente esencial, o por desarrollo de un pH desfavorable y la acumulación de productos de metabolismo que pueden ser tóxicos para el microorganismo. En consecuencia, se interrumpe la reproducción o se produce un equilibrio entre la reproducción y la mortandad bacterianas. A esta fase estacionaria sigue una fase de mortandad en la que la población bacteriana se reduce, muchas veces en una forma que es la inversa de la fase logarítmica. El grado de mortalidad puede durar algunas horas, días o meses, y algunas bacterias pueden permanecer viables muchos años.

El número de bacterias que permanece estacionario al final de la fase logarítmica guarda relación lineal con la concentración del nutriente que al agotarse determina la finalización de la fase logarítmica (**Figura 12-5**). En el punto A, aparecen otros factores que limitan el crecimiento, por ejemplo, el efecto de los productos del metabolismo bacteriano.

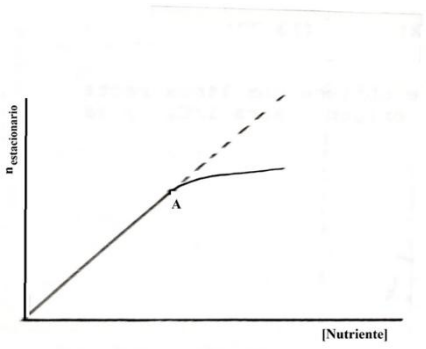



Figura 12-5: Efecto de la concentración de nutrientes sobre el número de bacterias en la fase estacionaria.

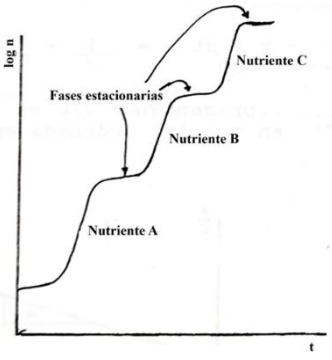



Figura 12-6: Efecto de la presencia de varios nutrientes diferentes.

A veces, cuando hay dos o más nutrientes diferentes, las bacterias se alimentan de uno de ellos hasta que se agota, produciéndose luego un período de inducción hasta que las bacterias se adaptan al otro nutriente (v. **Figura 12-6**), continuando luego otra fase logarítmica, con otro tiempo de generación.

## REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Cuando la velocidad de la reacción depende de la concentración de un reactivo elevada al cuadrado, o del producto de las concentraciones de dos reactivos, la reacción se dice de segundo orden:

$A + B \rightarrow$ productos

$$\text{velocidad} = k[A]^2 \text{ ó } k[A][B] \qquad (12\text{-}21)$$

En el segundo caso, la velocidad es de primer orden con respecto a A y de primero con respecto a B, pero el orden total es dos. Pueden presentarse varios casos.

a) Las concentraciones iniciales de ambos reactivos son iguales y se gastan ambos a la misma velocidad, o la reacción depende de la concentración de un solo reactivo al cuadrado (ambos casos son equivalentes):

$$[A] = [B] = c \quad \rightarrow \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2 \rightarrow -\frac{dC}{C^2} = kdt \text{ e integrando:}$$

$$-\int_{C_o}^{C} \frac{dC}{C^2} = k\int_{0}^{t} dt \rightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt \qquad (12\text{-}22)$$

Es decir, representando 1/C vs. t se obtiene una línea recta (**Figura 12-7)** en que la ordenada en el origen será $1/C_o$ y la pendiente k.

Puede verse que el semiperiodo de la reacción vale $t_{1/2} = 1/kC_o$, es decir, depende del valor inicial de la concentración.

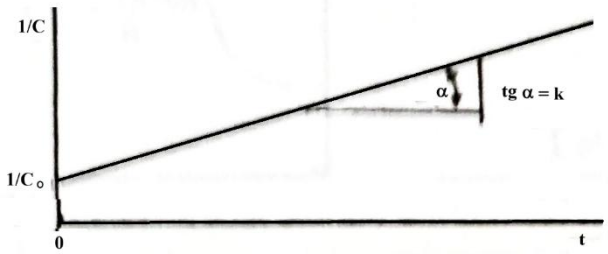



**Figura 12-7**: Representación de la ecuación de velocidad integral de una reacción de segundo orden.

-b) La concentración inicial de los reactivos es diferente, pero se gastan a la misma velocidad. Sea a la concentración inicial de A y b la de B, y en el tiempo t se gastaron x moles/L de cada uno de ellos. Si se gastaran a diferentes velocidades, siempre se podrá establecer un valor de x tal que los moles reaccionados de cada reactivo en el tiempo t sean múltiplos de x. En el tiempo t, entonces [A] = a-x, y [B] = b-x, con lo que la ecuación de velocidad se puede plantear como:

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k(a-x)(b-x) \qquad (12\text{-}23)$$

$$\rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \qquad (12\text{-}24)$$

en que el primer miembro de la izquierda se puede poner como:

$$\left(\frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)}\right)dx = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} \qquad (12\text{-}25)$$

multiplicando ambos miembros por (a-x)(b-x) y eliminando dx:

$$A(b-x) + B(a-x) = 1 \rightarrow Ab - AX + Ba - Bx = 1 \qquad (12\text{-}26)$$

de donde:

$$\begin{aligned} Ab + Ba &= 1 \\ A + B &= 0 \end{aligned} \qquad (12\text{-}27)$$

ya que las constantes de ambos miembros deben ser iguales, y los coeficientes de las distintas potencias de x también. Puede verse que la solución del sistema de ecuaciones es:

$$A = \frac{1}{b-a} \quad y \quad B = \frac{1}{a-b} \qquad (12\text{-}28)$$

por lo que la ecuación a integrar queda:

$$\left[\frac{1}{(b-a)(a-x)} - \frac{1}{(b-a)(b-x)}\right]dx = kdt \qquad (12\text{-}29)$$

es decir:

$$\frac{1}{(a-b)}\int_0^x \left[-\frac{dx}{(a-x)} + \frac{dx}{(b-x)}\right] = k\int_0^t dt \qquad (12\text{-}30)$$

de donde:

$$\frac{1}{(a-b)}\left[\text{Ln}(a-x) - \text{Ln}(b-x)\right]_0^x = kt \qquad (12\text{-}31)$$

$$\frac{1}{(a-b)}[\text{Ln}(a-x) - \text{Ln}\,a - \text{Ln}(b-x) + \text{Ln}\,b] = kt$$

$$\frac{1}{(a-b)}\text{Ln}\left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a}\right] = kt \qquad (12\text{-}32)$$

## REACCIONES DE ORDEN n

El estudio de reacciones de orden mayor que 2 es complejo, pero puede hacerse siguiendo los lineamientos hasta aquí expuestos. En el caso de una reacción de orden n en que todos los reactivos intervinientes tengan concentraciones iniciales iguales y se gasten a la misma velocidad, puede plantearse la ecuación:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \qquad (12\text{-}33)$$

La aplicación del método diferencial propuesto por Van't Hoff se puede explicar aquí adecuadamente, para reacciones de orden n, siendo n cualquier valor. Aplicando logaritmos a la ecuación 12-33 se tiene:

$$\text{Log}(-dC/dt) = \text{Log}\,k + n\text{Log}\,C \qquad (12\text{-}34)$$

El método consiste en graficar C vs. t y hallar la pendiente (es decir, la velocidad) gráficamente en cada punto experimental. Graficando ahora el logaritmo de la pendiente en cada punto vs. el Log C, se obtendrá una recta cuya pendiente es n y ordenada en el origen es Log k (v. **Figura 12-8**). Puede ocurrir que, al progresar la reacción, algún producto intermedio afecte al proceso, de modo que la velocidad disminuya o se acelere, efecto denominado de ***"autocatálisis"***. Por esto, en vez de usar una sola curva, conviene usar varias, comenzando con distintas concentraciones iniciales $C_1$, $C_2$, $C_3$,... (**Figura 12-9**). Se calcula la pendiente inicial $v_1$, $v_2$, $v_3$,... en cada curva, y se grafican sus logaritmos en función del logaritmo de la respectiva concentración inicial. En este caso, se tiene el conocimiento exacto de lo que hay en el sistema reaccionante, no interesando los efectos posibles de los productos intermedios. El orden obtenido por este procedimiento ha sido llamado ***"orden verdadero" u "orden con respecto a la concentración"***, indicándose con $n_C$, para diferenciarlo del obtenido con una sola curva, al que se denominó ***"orden con respecto al tiempo"***, $n_t$.

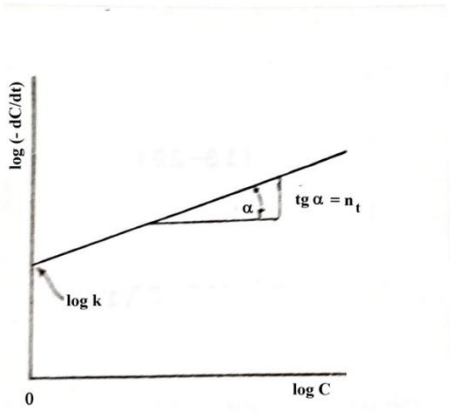



Figura 12-8: Método diferencial. Determinación a la del orden con respecto al tiempo, $n_t$.

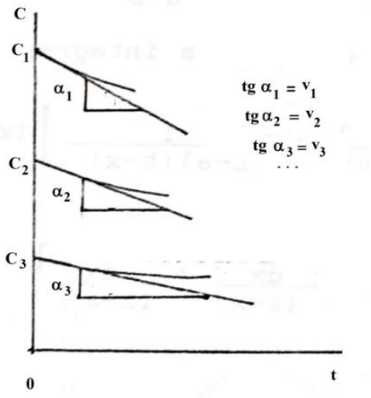



Figura 12-9: Determinación del orden con respecto concentración, $n_c$.

El método diferencial es más correcto teóricamente que el integral, ya que, si la ecuación sigue un orden fraccionario, por ejemplo 0,9, posiblemente el método integral proporcione como orden el entero más cercano, por ejemplo, 1. Además, en los casos en que los órdenes con respecto al tiempo y el verdadero no coincidan, el método integral dará distintas constantes para una misma reacción, cuando se partan de concentraciones iniciales distintas. El método integral no permite tratar satisfactoriamente a las reacciones que no poseen un orden sencillo, pudiendo conducir a conclusiones equivocadas.

## REACCIONES CONSECUTIVAS

Las reacciones consecutivas son reacciones en las que los productos de una sirven como reactantes de la siguiente. Para ilustrar el método, se considerará la siguiente serie de reacciones:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (12\text{-}35)$$

Supóngase que estas reacciones son todas de primer orden, y que las reacciones inversas son despreciables. La velocidad con que desaparece A está dada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad (12\text{-}36)$$

e integrando:

$$\ln\frac{[A]}{[A_o]} = -kt \rightarrow [A] = [A_o]e^{-k_1 t} \qquad (12\text{-}37)$$

donde $[A_o]$ es la concentración inicial de A. La velocidad con que aparece B se expresa:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (12\text{-}38)$$

y reemplazando [A] por la expresión hallada anteriormente:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_o]e^{-k_1 t} - k_2[B] \qquad (12\text{-}39)$$

ecuación que integrada resulta en:

$$[B] = [A_o]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (12\text{-}40)$$

La concentración de C estará dada por:

$$[C] = [A_o] - [A] - [B] \qquad (12\text{-}41)$$

y reremplazando por las expresiones de [A] y [B] en función del tiempo:

$$[C] = [A_o] - [A_o]e^{-k_1.t} - [A_o]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1.t} - e^{-k_2.t}) \qquad (12\text{-}42)$$

es decir:

$$[C] = [A_o]\left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1.t} - k_1 e^{-k_2.t}}{k_2 - k_1}\right) \qquad (12\text{-}43)$$

En la **Figura 12-10** se han graficado las concentraciones de A, B y C en función del tiempo.

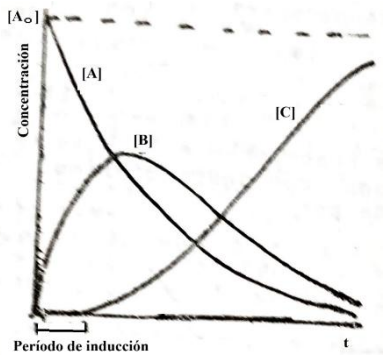



Figura 12-10: Variación de las concentraciones de A, B y C en una cadena de reacciones de primer orden.

Puede verse que la concentraciónde A baja exponencialmente con el tiempo. Las concentraciones de B y C son cero en el instante inicial, pero mientras que la concentración de B pasa por un máximo y luego disminuye hasta cero, la concentración de C sigue una curva en forma de S, con un período de tiempo durante el cual su concentración es imperceptible, y subiendo luego hasta llegar asintóticamente al valor de $[A_o]$. El tiempo durante el cual parece no haber C presente, se llama ***"período de inducción"***, y su existencia es un indicio de que la reacción global:

$$A \rightarrow C \qquad (12\text{-}44)$$

no transcurre en un solo paso simple, sino a través de algún producto intermedio.

Se pueden estudiar reacciones consecutivas en las que algunos de los pasos sean de orden superior a 1, pero su resolución analítica se hace cada vez más compleja, presentando ecuaciones diferenciales que no son resolubles exactamente. En estos casos se apela a resoluciones aproximadas o numéricas.

En general, las ecuaciones reales presentan también reacciones inversas que no se pueden despreciar. En ciertas condiciones, puede apelarse a un método aproximado denominado ***"método del régimen estacionario"***.

Las reacciones de desintegración radioactiva en una cadena de reacciones siguen la cinética vista en este título, y muchas reacciones biológicas son cadenas de reacciones sucesivas, aunque por lo general más complejas que la vista.

## MÉTODO DEL RÉGIMEN ESTACIONARIO

Cuando se está en presencia de una serie de reacciones consecutivas, de las cuales una es muy lenta con respecto a las otras, el orden global de la cadena de reacciones será el del paso más lento, pero esta simplificación no puede hacerse si todas las velocidades son cercanas entre sí. Además, en muchas reacciones el proceso inverso tiene cierta importancia y no se puede despreciar. En estos casos, se pueden obtener soluciones aproximadas muy buenas si se cumplen ciertas condiciones. Esto es, que los productos intermedios que se encuentran en concentraciones muy bajas, tales como los átomos y los radicales libres, tienen concentraciones invariantes durante el curso de la reacción. Al principio de la reacción, sus concentraciones son nulas, creciendo en un tiempo sumamente corto hasta un valor en el cual las partículas nuevas que se forman

son exactamente compensadas por las que se descomponen para proseguir el proceso. Es decir, si se denomina **I** al producto intermedio, desde el momento en que se alcanzó el estado estacionario, ***[I] = constante y d[I]/dt = 0.***

Como generalmente las observaciones cinéticas se hacen luego de alcanzado el estado estacionario, se puede usar esta simplificación. Sin embargo, existen técnicas especiales de alta velocidad que permiten estudiar reacciones antes de alcanzar este equilibrio, es decir, en el estado pre-estacionario, en el cual no se puede usar la simplificación que ahora se verá.

Para ilustrar el método, supóngase una reacción hipotética, que ocurre en dos pasos:

$$\text{a)}\ A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I + S \qquad (12\text{-}45)$$

$$\text{b)}\ I + C \xrightarrow{k_2} D \qquad (12\text{-}46)$$

donde I es el producto intermedio, que ha alcanzado el estado estacionario, S el solvente, A, B y C los reactivos y D el producto final. $k_1$ y $k_{-1}$ son las constantes de velocidad de la reacción (a) y su inversa, respectivamente, y $k_2$ la de la reacción (b). La velocidad con que se consume A será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] \qquad (12\text{-}47)$$

donde el término $k_1[A][B]$ es la velocidad con que se consume A en la reacción directa, y $k_{-1}[I]$ es la velocidad con que se vuelve a formar a partir del producto intermedio y el solvente, cuya concentración prácticamente no varía, considerándola constante por lo que se la omitió en la ley de velocidad.

La velocidad de formación de I estará dada por:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I][C] = 0 \qquad (12\text{-}48)$$

| velocidad de formación total de I | velocidad de formación de I en (a) | velocidad de desaparición de I en (a) | velocidad de desaparición de I en (b) |
|---|---|---|---|

sugún lo supuesto en el método del régimen estacionario, esta velocidad es nula, por lo que se puede deducir la concentración de I a partir de esta expresión:

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[C]} \qquad (12\text{-}49)$$

e introduciendo [I] en la expresión de d[A]/dt (12-47):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}\frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[C]}$$

de donde, reordenando:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]\left(\frac{k_2[C]}{k_{-1} + k_2[C]}\right) \qquad (12\text{-}50)$$

En este punto hay que hacer referencia a los datos experimentales. Si la velocidad de la segunda reacción es del mismo orden de magnitud que la de la inversa de la primera, el producto D aparece en poca cantidad, y por consiguiente no se puede despreciar ningún término, quedando como ecuación final la 12-50. Si en cambio D se forma en grandes cantidades, hay que considerar que la segunda reacción es más rápida que la inversa de (a), es decir:

$$k_{-1}[I] << k_2[I][C] \rightarrow k_{-1} << k_2[C] \qquad (12\text{-}51)$$

y consecuentemente se puede despreciar a $k_{-1}$ frente a $k_2[C]$, quedando entonces la 12-50 como:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] \qquad (12\text{-}52)$$

es decir, la reacción seguirá una ley de segundo orden.

Cuando se estudia la cinética de las reacciones reversibles por el método diferencial, calculando el orden de la reacción con respecto a la concentración, se eliminan las dificultades debidas a la reacción inversa, puesto que ésta inicialmente tiene velocidad nula, al no haber productos presentes. La reacción inversa se puede estudiar luego por observación de la forma como procede la reacción a lo largo del tiempo.

## DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN CON LA TEMPERATURA

Estudiando la dependencia de la velocidad de las reacciones con la temperatura, **Arrhenius** halló que la presentar gráficamente el logaritmo de k vs. 1/T resulta una recta (**Figura 12-11**), es decir que:

$$\text{Ln } k = C_1 . \frac{1}{T} + C_2 \qquad (12\text{-}53)$$

de donde:

$$k = A.e^{-B/T} \qquad (12\text{-}54)$$

ecuación empírica que se puede escribir también (la demostración se verá después):

$$k = A.\exp(-E_a/RT) \qquad (12\text{-}55)$$

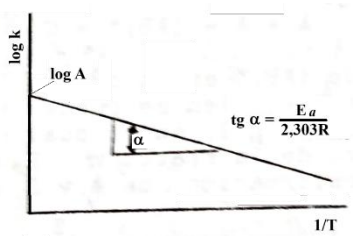



**Figura 12-11**: Representación del log k en función de 1/T.

donde **A** es llamado factor ***preexponencial de Arrhenius o factor de frecuencia de la reacción***, y tiene las unidades de la constante de velocidad. $\mathbf{E_a}$ es la ***energía de activación***, es decir, la energía mínima que debe tener una molécula por encima del valor normal para dicha especie química, para que puede reaccionar. Se determina experimentalmente, como se indicará más adelante. Se expresa en J/mol. Tomando logaritmos de la 12-55:

$$\text{Ln } k = \text{Ln } A - \frac{E_a}{RT} \qquad (12\text{-}56)$$

La energía de activación es la energía que debe adquirir un mol de las moléculas del reactivo para que forme moléculas activadas o reactivas, que son las únicas que toman parte de la reacción química. Arrhenius sugirió que las moléculas se activan por choques mutuos durante el proceso de la reacción, y que hay un equilibrio establecido entre el número de moléculas activadas y no activadas. Para que se produzca la reacción, antes las moléculas de reactivo deben formar un complejo activado, que es un compuesto que tiene más energía que la de los reactivos, y a partir de éste se forman los productos.

La naturaleza del complejo activado determina considerablemente la naturaleza de los productos de la reacción. Por ejemplo, en la reacción de $H_2$ con $I_2$ para dar HI, se forma, durante un tiempo muy corto, un agregado intermedio que da el producto final por reordenamiento de los enlaces:

```
                | H--H |*   H   H
I2 + H2 →       |  :   : | →  |  +  |
                | I----I |    I   I
```

El tiempo de existencia de estos complejos activados oscila entre $10^{-8}$ y $10^{-10}$ s, antes de que se produzca la ruptura de los enlaces para dar los productos. Trabajando con computadoras ultrarrápidas se ha podido determinar inclusive la vida de algunos complejos activados del orden de $10^{-13}$ s, es decir, del tiempo

que tardan una o dos vibraciones moleculares.

La reacción genérica sencilla se puede poner:

$$A + A \rightarrow [AB]^* \rightarrow C + D \text{ (productos)}$$

donde $[AB]^*$ es lo que se llama ***"complejo activado"***. La energía de estas especies se puede presentar en un diagrama del tipo de la **Figura 12-12**, en el cual se representa la energía vs. el transcurso de la reacción. $E_{a1}$ es la energía de activación para la transformación de A y B en C y D, y $E_{a2}$ la energía de activación para la reacción inversa. Se ve que el complejo activado ocupa un máximo. La diferencia entre la energía de los reactivos y productos será $\Delta E$, la diferencia de energía interna en la reacción.

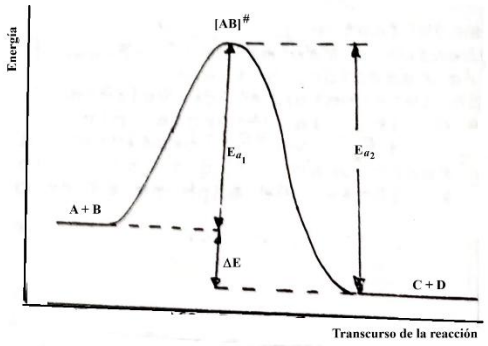



Figura 12-12: Reacción exotérmica. Representación de la formación del complejo activado.

En la **Figura 12-13** puede observarse que la energía de activación en una reacción endotérmica debe valer por lo menos el calor absorbido en la reacción, por lo que las reacciones en las cuales $\Delta E$ tenga un gran valor positivo serán lentas, salvo a temperaturas elevadas.

Puesto que sólo pueden reaccionar las moléculas que tengan por lo menos la energia $E_a$, por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\text{número de moléculas de complejo activado}}{\text{número total de moléculas del reactivo}} = \exp(-E_a/RT) \qquad (12\text{-}57)$$

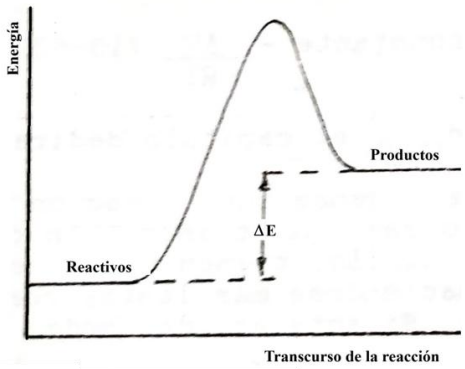



Figura 12-13: Reacción endotérmica. Diagrama de energías.

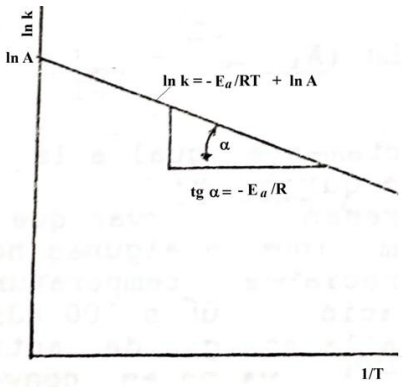



Figura 12-14: Determinación de la energía de activación.

y como la velocidad de la reacción es proporcional al número de moléculas de complejo activado:

$$\text{Velocidad específica} = k = A.\exp(-E_a/RT) \qquad (12\text{-}58)$$

donde A es la constante de proporcionalidad. Es decir, representando Ln k vs. 1/T se tendrá una recta de pendiente $E_a/R$. (**Figura 12-14**).

Esta ley es general para reacciones elementales (es decir, que ocurren en un sólo paso). Si ocurren desviaciones, es un indicio de que la reacción es compleja.

## VELOCIDAD DE REACCION Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En un equilibrio cualquiera, las velocidades específicas serán:

$$A \underset{\leftarrow k_{-1} -}{\overset{-k_1 \rightarrow}{\longleftrightarrow}} B \qquad (12\text{-}59)$$

Puede interpretarse la constante de equilibrio de la reacción en términos de la ley de Arrhenius, como sigue: la constante de equilibrio se puede escribir como:

$$K = \frac{\text{velocidad } A \rightarrow B}{\text{velocidad } B \rightarrow A} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1.\exp(-E_{a1}/RT)}{A_{-1}.\exp(-E_{a-1}/RT)} \qquad (13\text{-}60)$$

es decir:

$$K = \frac{A_1}{A_{-1}} \exp(-(E_{a1} - E_{a-1})/RT) \qquad (12\text{-}61)$$

pero $E_{a1} - E_{a-1} = \Delta E = \Delta H - \Delta n.RT$ , como se vió en termoquímica, por lo que sustituyendo en 12-61:

$$K = (A_1/A_{-1}) \exp\left(-\frac{\Delta H - \Delta n.RT}{RT}\right) \qquad (12\text{-}62)$$

y tomando logaritmos:

$$\text{Ln } K = \text{Ln } (A_1/A_{-1}) - \frac{\Delta H}{RT} + \Delta n = \text{constante} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (13\text{-}63)$$

ecuación exactamente igual a la deducida en el capítulo dedicado al equilibrio químico.

Es interesante observar que las reacciones cuya duración es de algunos minutos a algunas horas, o sea que transcurren con velocidad apreciable a temperaturas ordinarias, tienen una energía de activación de unos 100 kJ/mol, haciéndose más lentas cuanto mayor sea la energía de activación. Si ésta es del orden de unos 167 kJ/mol, ya no es conveniente su estudio a temperatura ambiente, por ser muy lentas.

## TEORIA DE TRANSICION

Se considera que las moléculas que van a reaccionar se aproximan remontando una barrera de energía libre de Gibbs, como puede verse en la **Figura 12-15.** Las especies moleculares que se forman cuando los reactivos han llegado a la cima de la barrera de energía libre son llamados ***"complejos activados"*** (frecuentemente se usa para dichos complejos el término ***"estado de transición"***). La velocidad de la reacción queda controlada por la velocidad con que estos complejos atraviesan la barrera.

Debe hacerse una distinción entre lo que se considera un ***"intermediario"*** y lo que se considera un ***"complejo activado"***.

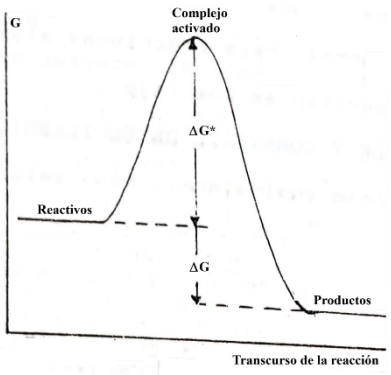
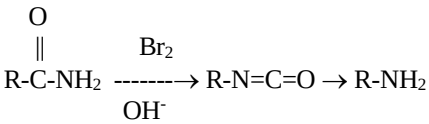


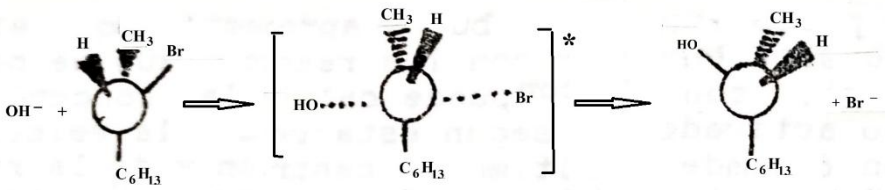

**Figura 12-15**: Energía libre de Gibbs de activación.

Un intermediario es una especie formada a partir de los reactivos que se puede aislar, y que en las condiciones en que se desarrolla la reacción puede transformarse en productos. Por ejemplo, en la migración de amidas de Hoffman, se produce como intermediario un isocianato:



y este isocianato puede ser aislado; sometido posteriormente a las mismas condiciones, da los productos de la reacción de Hoffman. El isocianato es entonces un intermediario.

Un complejo activado no es pasible de aislarse. Por ejemplo, en la hidrólisis del 2 bromo octano, en la que se pasa por un estado de transición de tipo lineal:



se va formando el enlace HO...C, mientras que el enlace C-Br va debilitándose. Como cambia la configuración del carbono asimétrico, hay un momento en que los tres grupos que intervienen en la reacción están en un mismo plano, con los enlaces C-OH y C-Br normales al mismo. Este compuesto no es aislable y es un complejo activado.

Si se representa la energía libre de los compuestos que se van sucediendo en función del transcurso de la reacción, se ve que las reacciones con formación de intermediarios presentan un pequeño mínimo (**Figura 12-16**), lo que permite asegurar una cierta metaestabilidad del intermediario, ya que para formar reactivos o productos debe remontar la profundidad del pozo de potencial donde está metido. Si el mínimo es lo suficientemente profundo, el intermediario podrá aislarse. En cambio, si se efectúa el mismo gráfico para reacciones en que hay estado de transición, tendrá la forma de la **Figura 12-17**, con un máximo que corresponde al complejo activado, el cual no se puede aislar, ya que cualquier intento en este sentido llevaría a la formación de productos o la regeneración de los reactivos.

En la teoría del complejo activado, las moléculas de reactivos A y B forman un complejo activado $[AB]^*$ que luego da productos:

$$A + B = [AB]^* = \text{productos}$$

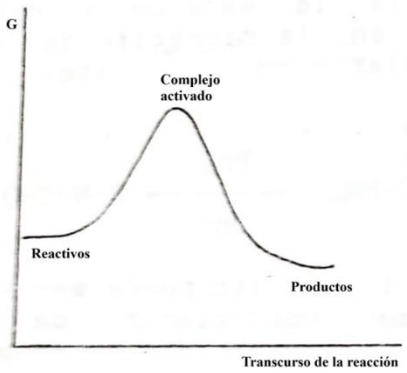



Figura 12-16: Diagrama de energía libre en una reacción en la que hay un intermediario.

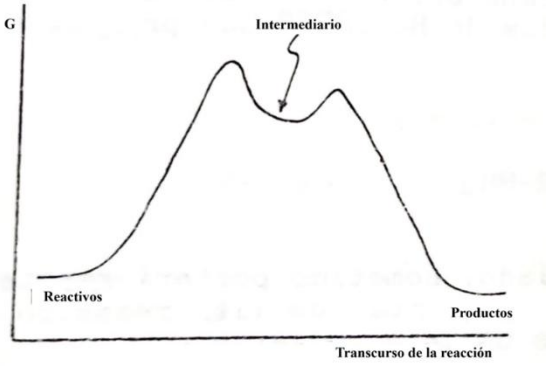



Figura 12-17: Diagrama de energía libre en una reacción en la que hay un complejo activado.

Se puede considerar con buena aproximación que el complejo activado está en equilibrio con los reactivos (aunque no con los productos), con lo que se puede calcular la concentración del complejo activado, ya que, según esta teoría, la velocidad de la reacción depende de esta última concentración y de la rapidez con que éste se descompone para dar productos. Puede establecerse una constante de equilibrio para la formación de complejo activado:

$$K^* = \frac{[AB]^*}{[A][B]} \qquad (12\text{-}64)$$

por lo que:

$$[AB]^* = K^*[A][B] \qquad (12\text{-}65)$$

La velocidad de la reacción puede suponerse igual a la concentración del complejo activado, $[AB]^*$, multiplicada por la frecuencia a la cual se rompe el enlace de dicho complejo para dar productos [número de enlaces rotos.$s^{-1}$.(mol de complejo)$^{-1}$]. Puede suponerse que dicho enlace es débil y se romperá fácilmente con la energía térmica disponible, de modo que su energía promedio será:

$$E = h\nu = k_B T \qquad (12\text{-}66)$$

donde h es la constante de Planck ($h = 6{,}626176 \times 10^{-34}$ J.s) y $\nu$ (nu) la frecuencia de vibración del enlace, la cual entonces valdrá:

$$\nu = k_B T/h \qquad (12\text{-}67)$$

Si además se supone que cada vez que vibra uno de estos enlaces se rompe, se ve que la velocidad de reacción, igual al número de enlaces rotos por unidad de tiempo, será:

$$v = \nu[AB]^* = K^*\frac{k_B T}{h}[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} \qquad (12\text{-}68)$$

y comparando con

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v[A][B] \qquad (12\text{-}69)$$

se ve que la constante de velocidad $k_v$ es:

$$k_v = K^*.\frac{k_B T}{h} \qquad (12\text{-}70)$$

donde $k_B$ es la constante de Boltzmann. La energía libre de activación $\Delta G°^*$ se relaciona con la constante de equilibrio con la fórmula:

$$\Delta G°^* = -RT \ln K^* \rightarrow K^* = \exp\left(-\frac{\Delta G°^*}{RT}\right) \qquad (12\text{-}71)$$

y reemplazando en 12-70:

$$k_v = K^* k_B/h = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G°^*}{RT}\right) \qquad (12\text{-}72)$$

A su vez, esto se relaciona con la entalpía de activación $\Delta H°^*$ y la entropía de activación $\Delta S°^*$ por:

$$\Delta G°^* = \Delta H°^* - T\Delta S°^* \qquad (12\text{-}73)$$

con lo que, reemplazando en la 12-72:

$$k_v = \frac{k_B T}{h} \exp[-(\Delta H°^* - T\Delta S°^*)/RT] = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H°^*/RT).\exp(\Delta S°^*/R) \qquad (13\text{-}74)$$

En sistemas líquidos, $\Delta H°^* \approx \Delta E°^* = E_a$ , mientras que en sistemas en que intervienen gases:

$$\Delta H°^* = E_a + RT\Delta n^* \qquad (12\text{-}75)$$

donde $\Delta n^*$ es el cambio de número de moles de sustancias gaseosas cuando se forma un mol de complejo

activado. Introduciendo la 13-75 en la 13-74 y comparando con la teoría de Arrhenius:

$$k_v = A.\exp(-E_a/RT) = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^{\circ *}/R).\exp(-\Delta n^*).\exp(-E_a/RT) \qquad (12\text{-}76)$$

se ve que el factor preexponencial A está dado por:

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^{\circ *}/R).\exp(-\Delta n^*) \qquad (12\text{-}77)$$

lo que permite encontrar la variación de entropía cuando los reactivos producen un mol de complejo activado, $\Delta S^{\circ *}$. Las propiedades del complejo activado son poco conocidas, y se tiende por consiguiente a no hacer predicciones cuantitativas a partir de los valores de $\Delta S^{\circ *}$, $\Delta H^{\circ *}$ y $\Delta G^{\circ *}$.

El valor negativo que presenta invariablemente la entropía de activación en las reacciones en fase gaseosa, se debe a que en la formación del complejo activado hay una pérdida de libertad de movimiento, lo que trae una disminución de entropía del estado activado con respecto a los reactivos, por ejemplo, en la reacción:

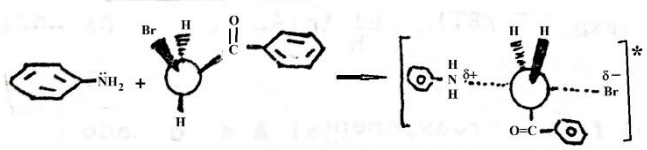
$$I_2 + H_2 \rightarrow \begin{vmatrix} H\text{--}H \\ : \quad : \\ I\text{---}I \end{vmatrix}^* \rightarrow 2HI$$

número de grados de libertad

| | | | |
|---|---|---|---|
| traslación | 3 | 3 | 3 |
| rotación | 2 | 2 | 3 |
| vibración | 1 | 1 | 6 |

se ve que los 6 grados de libertad de traslación de los reactivos se transforman en 3 en el complejo activado. los cuatro de rotación en 3, apareciendo en cambio 4 nuevos grados de libertad de vibración. La posibilidad de desorden es menor en el complejo activado, y consecuentemente debe disminuír la entropía. Dado que el estado de transición es poco rígido, y por consiguiente puede vibrar con bastante amplitud, este $\Delta S^{\circ *}$ tiene un valor absoluto relativamente pequeño. Si se tuvieran ecuaciones que permitieran calcular las contribuciones detalladas de cada grado de libertad del complejo activado a la entropía de activación, se podría desarrollar una argumentación cuantitativa de este problema, situación que no ha sido posible hasta ahora.

En las reacciones en solución, la interacción de las moléculas reactivas con el solvente, y del estado de transición con el mismo, puede modificar el valor de la entropía de activación. Así, si el solvente es del tipo polar, y los reactivos son moléculas sin carga que dan lugar a la formación de un complejo activado cargado o dipolar, entonces a la pérdida de libertad de movimiento de las moléculas reactivas al formar el estado de transición debe sumarse el efecto de la pérdida de libertad de moléculas del solvente que se orientan hacia los centros cargados, por ejemplo, en la sustitución del átomo de bromo en la siguiente reacción:



$\Delta S^{\circ *}$ = - 209 J/K.mol, valor negativo considerablemente grande, debido a la restricción del movimiento de las moléculas de agua orientadas hacia los centros de carga del complejo.

La situación puede ser inversa, es decir, si los reactivos iónicos se unen para formar un complejo activado sin carga o con menor carga, o con carga más difusa, al formarse éste las moléculas del solvente que estaban unidas a los reactivos se liberan, al menos parcialmente, disminuyendo la solvatación. Ello equivale a decir que el sistema iones solvatados-moléculas del solvente orientadas aumenta su libertad y desorden al pasar al estado de transición, con lo que aumenta entonces la entropía. El resultado es una entropía de activación positiva. Por ejemplo, el ión crómico en solución acuosa tiene seis moléculas de agua de hidratación. Al unirlo a sulfocianuro, se produce un ión complejo hidratado en menor extensión:

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + SCN^- \rightarrow [Cr(H_2O)_5SCN]^{*2+} + H_2O$$

con $\Delta S^{\circ *}$ = + 121 J/K.mol.

## INFLUENCIA DEL SOLVENTE

Cuando se disuelven iones, se produce una interacción más o menos fuerte entre éstos y las moléculas del solvente, que se denomina ***"solvatación"***. Este proceso constituye una unión entre algunas moléculas del solvente y el ión en cuestión, en la cual se desprende una cierta energía, con lo que el sistema cobra estabilidad.

La energía de solvatación llega en algunos casos a ser del mismo orden de magnitud que la energía de los enlaces covalentes. Este proceso de solvatación es tanto más intenso cuanto más polar sea el solvente y mayor el campo eléctrico en la superficie del ión *"desnudo"*.

Puesto que la solvatación aumenta la estabilidad de los iones (y en particular, es más intensa con los cationes que con los aniones), un aumento de polaridad del solvente debe acelerar grandemente las reacciones en las que se produce la creación de cargas, por ejemplo, la reacción:

$$H_2O + (CH_3)_3C\text{-}Br \rightarrow (CH_3)_3C\text{-}OH + Br^- + H^+$$

y disminuir mucho la velocidad de aquélla reacción en que hay desaparición de cargas, por ejemplo:

$$OH^- + (CH_3)_3S^+ \rightarrow (CH_3)_3S\text{-}OH$$

El efecto es menor cuando se produce una dispersión de la carga, habiendo entonces un pequeño retardo, ya que el aumento de tamaño de la especie cargada disminuye la solvatación, y por consiguiente la estabilidad del compuesto, por ejemplo:

$$(CH_3)_3S^+ + N(CH_3)_3 \overset{|\leftarrow+\rightarrow|}{\rightarrow} (CH_3)_3\,S : N\,(CH_3)_3$$

Los solventes próticos (que pueden desprender hidrogeniones), por la posibilidad de formar puentes de hidrógeno, estabilizan especialmente a los grupos desplazados cuando éstos llevan carga negativa. La aceleración debida a esta estabilización puede llevar incluso a equivocaciones con respecto a la molecularidad de la reacción. Por ejemplo, la hidrólisis del cloruro de terbutilo con ácido fórmico es monomolecular. Sin embargo, si se la lleva a cabo en solventes apolares se acelera mucho con el agregado de agua u otros solventes próticos, lo que hizo pensar que era de molecularidad dos. La molecularidad es el número de moléculas o iones que participan en el paso más importante de la reacción (desde el punto de vista cinético).

## REACCIONES DE SEUDOPRIMER ORDEN O SEUDOUNIMOLECULARES

En general, el orden y la molecularidad son iguales, pero en ciertas condiciones, reacciones que son de molecularidad distinta de uno, aparecen como de primer orden, y en algunos casos pueden confundirse como reacciones de molecularidad uno. Estas reacciones se denominan a veces ***"reacciones seudounimoleculares"*** o de ***"seudoprimer orden"***. Un tipo común de estas reacciones está compuesto por aquéllas en las que el solvente actúa como reactivo, por ejemplo, la reacción entre anhidrido acético y etanol, cuando éste último es el solvente y la solución es diluida:

$$(CH_3\text{-}CO)_2O + 2CH_3\text{-}CH_2OH \rightarrow 2CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

De acuerdo con la ecuación estequiométrica, la ley de velocidad debería ser del tipo:

$$-\frac{d[\text{anh. acético}]}{dt} = k[\text{anh. acético}][\text{etanol}]^2$$

pero como la variación de la cantidad de etanol en el transcurso de la reacción es insignificante con respecto a la cantidad total presente, se puede considerar que la concentración de etanol es constante, y por consiguiente la ecuación de velocidad aparecerá como:

$$-\frac{d[\text{anh.acét.}]}{dt} = k'[\text{anh. acét.}]$$

donde $k' = k[\text{etanol}]^2$ = constante, comportándose cinéticamente como de primer orden. Otro ejemplo es la hidrólisis de la sacarosa en agua, que es de molecularidad dos y cinéticamente de primer orden:

$$\underset{\text{sacarosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

y la hidrólisis de un éster en presencia de un ácido mineral en solución acuosa. Si estas reacciones se realizan en solventes inertes con cantidades de reactivos similares, se pone de inmediato en evidencia el orden verdadero de la reacción.

## REACCIONES PSEUDOBIMOLECULARES

Hay procesos de molecularidad tres que siguen la cinética de segundo orden. Un ejemplo es la esterificación de un ácido carboxílico cualquiera disuelto en alcohol, donde las moléculas de ácido actúan como catalizador. La velocidad real de reacción está dada por:

$$-\frac{d[\text{R-COOH}]}{dt} = k[\text{R-COOH}][\text{R'-OH}][\text{R-COOH}]$$

donde, como la concentración de alcohol permanece constante, la reacción sigue una cinética de segundo orden.

## REACCIONES EN CADENA

Como un radical tiene un electrón no apareado, si reacciona con una molécula que tenga electrones completos dará lugar a otro radical. De este modo se mantiene el centro reactivo y se originará una reacción en cadena. Uno se podría preguntar por qué dichas reacciones se interrumpen. Algunas veces, por ejemplo, la reacción en cadena no se detiene sino hasta que se ha consumido todo el material. Otras veces, sin embargo, la cadena se interrumpe cuando una de las moléculas activadas choca con la pared del recipiente que la contiene o con otro radical para formar una molécula neutra. La longitud de la cadena, es decir, el número de moléculas que reaccionan por cada molécula activada está determinado por las velocidades relativas de las reacciones que propagan la cadena y las que interrumpen la misma.

Muchas descomposiciones térmicas de los hidrocarburos éteres, aldehídos y cetonas parecen producirse por reacciones en cadena entre radicales libres. En 1935, F. O. Rice y K. F. Herzfeld,* demostraron cómo pueden predecirse los mecanismos en cadena entre radicales libres aplicando cálculos basados en la teoria cinética simple. Los radicales libres que participan en estas reacciones incluyen al $CH_3$ al $C_2H_5$ y al H. Se ha demostrado la presencia de radicales libres en algunas reacciones de este tipo, por la eliminación de los espejos metálicos, formados por catálisis de una reacción, como la polimerización de las olefinas, que ya se sabe que se producen por mecanismos en cadena, o mediante la inhibición por algún compuesto como el óxido nítrico o el propileno. Si cada molécula del inhihidor interrumpe una cadena y cada cadena produce una gran cantidad de moléculas de producto, es obvio que únicamente rastros de los inhibidores producirán un efecto pronunciado. Por ejemplo, la oxidación del ion sulfito en solución, por medio del oxígeno atmosférico, se inhibe notablemente por la adición de vestigios de alcoholes.

## LA REACCIÓN HIDRÓGENO-BROMO

La formación de HI a partir del $H_2$ y vapor de $I_2$ sigue la ley de la velocidad de reacción para las reacciones de segundo orden, pero como se ha visto, las leyes de la velocidad de reacción para la formación del HBr y HCl partiendo de sus elementos son mucho más complicadas. En el margen de temperaturas comprendidas entre 200 - 300 °C, los datos de la velocidad de reacción para esta reacción son:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

y pueden representarse mediante una ley de velocidad de reacción bastante complicada determinada por

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \qquad (12\text{-}78)$$

Si no existe HBr presente, inicialmente, la velocidad inicial d[HBr]/dt es directamente proporcíonal a $[H_2][Br_2]^{1/2}$. Si se agrega inicialmente suficiente HBr para que $k'[HBr]/[Br_2] >> 1$, la velocidad inicial será directamente proporcional a $[H_2][Br_2]^{3/2}/[HBr]$, y se ve que duplicando la concentración inicial de HBr se reduce la velocidad inicial a la mitad.

La reacción del hidrógeno con halógenos $X_2$ (la reacción total está representada a continuación por la primera reacción) puede ser explicada según el siguiente mecanismo de reacción en cadena:

$$H_2 + X_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{====}} 2HX \qquad (12\text{-}79)$$

Iniciación (reacción directa) y Terminación (reacc. inversa)

$$X_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{====}} 2X \qquad (12\text{-}80)$$

Propagación

$$X + H_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{====}} HX + H \qquad (12\text{-}81)$$

Propagación

$$H + X \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{====}} HX + X \qquad (12\text{-}82)$$

Suponiendo que los átomos están en un estado estable, la ley de la velocidad de reacción para este mecanismo es

$$\frac{d[HX]}{dt} = 2k_1 \left\{[H_2][X_2] - \frac{[HX]^2}{K}\right\} \left[1 + \frac{k_3}{k_1}\left(\frac{k_2}{k_{-2}[X_2]}\right)^{1/2}\right] \Bigg/ \left[1 + \frac{k_{-3}[HX]}{k_4[X_2]}\right] \qquad (12\text{-}84)$$

en donde $K = [HX]^2/[H][X]$ en el equilibrio. Hay dos términos en la ley de la velocidad para la reacción directa y dos términos en la ley de la velocidad para la reacción inversa porque hay dos caminos posibles; uno para la reacción 12-79 y otro proporcionado por los pasos 12-80, 12-81 y 12-82.

Las distintas constantes de la velocidad de reacción son muy diferentes para los distintos halógenos y en consecuencia la ley de la velocidad en el estado estable es distinta para las diferentes reacciones. La forma de la Ec. 12-84 para la reacción directa, para la cual $[HX]^2/K << [H_2][X_2]$, está de acuerdo con las investigaciones experimentales. La reacción del hidrógeno y del cloro puede ser iniciada por la luz, y esta reacción fotoquímica puede involucrar cadenas de un millón de moléculas y proceder con violencia explosiva.

## REACCIONES EN CADENA RAMIFICADAS

Algunas reacciones que se propagan evidentemente mediante reacciones en cadena, muestran características que no se pueden explicar como si se trataran de reacciones normales en cadena simplemente. Por ejemplo, las mezclas estequiométricas de hidrógeno y oxígeno a 550 °C reaccionan muy lentamente a presiones inferiores a 1 mm de Hg. Al aumentar la presión, la velocidad de reacción aumenta lentamente, pero al alcanzar una presión muy próxima a 1 mm de Hg, que depende del volumen del recipiente, se produce una explosión súbita. Por otro lado, si los gases se encuentran a una presión considerablemente más alta, la velocidad es nuevamente lenta. Por ejemplo, Hinshelwood encontró que si se coloca en un recipiente de cuarzo de 300 mL a 550 °C, hidrógeno a una presión parcial de 200 mm de Hg y oxígeno a una presión de 100 mm de Hg, la velocidad de la reacción es bastante lenta y disminuye aún más si la presión se reduce posteriormente a 100 mm de Hg. Sin embargo, si la presión se reduce a 98 mm, sobreviene otra explosión y, finalmente, al aumentar la presión sobre la zona de la explosión, la velocidad de la reacción aumenta hasta que se vuelve tan rápida que la mezcla de la reacción explota. Estos datos se representan en la **Fig. 12-18**, la cual muestra las condiciones de temperatura y presión para los límites de explosión en una mezcla estequíométrica de hidrógeno y oxígeno.

Para poder explicar este comportamiento tan complicado es necesario introducir la idea de cadenas ramificadas, es decir, cadenas en las cuales un radical origina más de otro radical, de modo que el número de radicales aumenta en progresión geométrica. Los pasos necesarios para la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno son los siguientes

1 $H_2 \rightarrow 2H$
2 $H + O_2 \rightarrow OH + O$
3 $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$
4 $O + H_2 \rightarrow OH + H$

El radical OH producido en la reacción 4 ocasiona la reacción 3. De esto se observa que por cada átomo de H producido en la reacción 1, se producen otros tres como resultado de las reacciones 2, 3 y 4. Los

átomos de H y los radicales OH que permiten la propagación de la cadena pueden destruirse al chocar contra la pared. Si se destruyen en ella más de dos de los tres radicales formados por el H a partir del $H_2$, no habrá progresión geométrica en el número de radicales y la explosión subsiguiente, sino simplemente un estado estable en el cual permanece constante la concentración de los diferentes radicales. Esta es la situación en el límite de la primera explosión.

Al aumentar la presión, la fracción de los radicales que se pierden por difusión hacia la pared disminuye, produciéndose más de un radical por cada átomo de H formado. Y el número de radicales aumenta en progresión geométrica, produciéndose la explosión. Esta explicación concuerda con el hecho de que la explosión se produce a presión inferior si el recipiente donde se efectúa la reacción es mayor y si se añaden bolitas de cristal al recipiente de reacción, con el fin de elevar la presión necesaria para que se efectúe la explosión. La adición de gases inertes baja el límite de la explosión al disminuir la difusión de los radicales hacia la pared. El estado de transición de la reacción lenta hasta el punto de la explosión es muy abrupto, ya que, si un radical conduce a la formación de más de otro radical, el número total de radicales aumenta rápidamente.

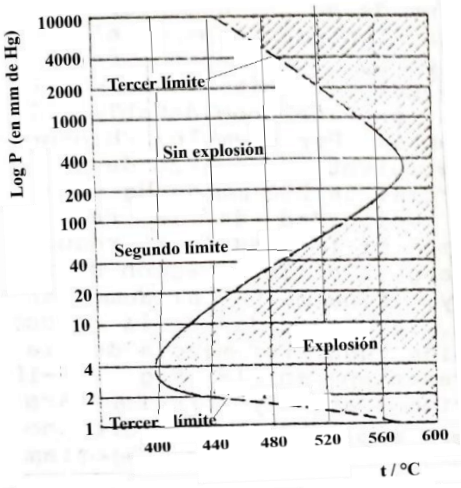



Fig. 12-18. Límites de explosión en la mezcla estequiométrica de oxígeno-hidrógeno.

A presiones ligeramente superiores al segundo límite de explosión, la velocidad de la reacción vuelve a ser más lenta. La presión y la temperatura en este límite son independientes del tamaño del recipiente de reacción, lo cual indica que la extinción de las cadenas de reacción se produce durante los choques de los radicales contra las moléculas de gas en lugar de contra la pared. E1 segundo límite se desplaza hacia presiones parciales de oxígeno e hidrógeno más bajas al añadir gases inertes, siendo los gases ligeros los más efectivos para impedir las explosiones.

cinética de la oxidación gaseosa de los hidrocarhuros está relacionada con la oxidación del hidrógeno, que también se produce mediante reacciones en cadena ramificadas, pero es mucho más complicada. Para poder reducir la propagación demasiado rápida de las cadenas, lo que conduce a un golpeteo en las máquinas de combustión interna. se añade a la gasolina el tetraetilo de plomo, el cual reacciona instantánea-mente con los átomos y con los radicales, interrumpiendo las cadenas.

Las reacciones en cadena y las reacciones moleculares, a menudo, se producen juntas. La energía de activación es, generalmente, más baja para la reacción molecular, y de ahí que a temperaturas bajas reaccionen más moléculas de esta manera y no en cadena. Al elevarse la temperatura, la velocidad de la reacción en cadena aumenta más rápidamente que la velocidad de la reacción molecular a causa de la mayor energía de activación y, eventualmente, la reacción en cadena predomina.

## CATALISIS

El agregado de pequeñas cantidades de ciertas sustancias puede variar fuertemente la velocidad de una reacción. Si esta sustancia agregada no se ha transformado esencialmente luego de finalizada la reacción, recibe el nombre de ***"catalizador"***, término debido a **Berzelius** (1835) y redefinido más precisamente por **Ostwald** en 1901.

Si la modificación observada es un aumento de la velocidad de la reacción, el ***catalizador*** se dice ***positivo***, y si se produce un retardo de la misma, se dice que es un catalizador ***negativo o inhibidor***. Estos últimos actúan frecuentemente eliminando a un catalizador positivo o destruyendo a los productos intermedios en las reacciones químicas en que intervienen, o cortando cadenas por precipitación de los portadores.

La catálisis positiva se manifiesta generalmente por una disminución de la energía de activación. Por ejemplo, puede verse en el diagrama de la **Figura 12-19** el efecto de distintos catalizadores sobre la energía

de activación de la disociación del peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

El catalizador interactúa químicamente con las especies reaccionantes, formando a veces complejos que se rompen fácilmente dando los productos de reacción y el catalizador. Por ello, se definió al catalizador como una sustancia que es a la vez reactivo y producto de la reacción, modificando su velocidad. La prueba de esto es que el catalizador no permanece químicamente inalterado al final del proceso, presentando a veces variaciones físicas. Por ejemplo, la malla de platino utilizada en la oxidación del amoníaco, perfectamente lisa al principio, se va haciendo más áspera con el uso. Es decir, el platino se regenera al final del proceso alterando su aspecto físico.

Frecuentemente la velocidad de las reacciones catalizadas varía en forma lineal con la concentración del catalizador presente, como puede verse en la **Figura 12-20**. Se observa, sin embargo, que pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para que se realice la transformación de grandes cantidades de reactivos.

Obviamente, como puede observarse de la **Figura 12-19**, el catalizador puede influenciar igualmente a la velocidad de reacción en sentido directo como a la inversa, ya que la energía de activación disminuye en ambas direcciones. De acuerdo con la interpretación cinética de la constante de equilibrio de reacción vista en un punto anterior, esto indica que la composición de equilibrio no se altera, es decir, el catalizador no modifica el equilibrio termodinámico existente en su ausencia, sólo modifica la velocidad con que se alcanza el mismo.

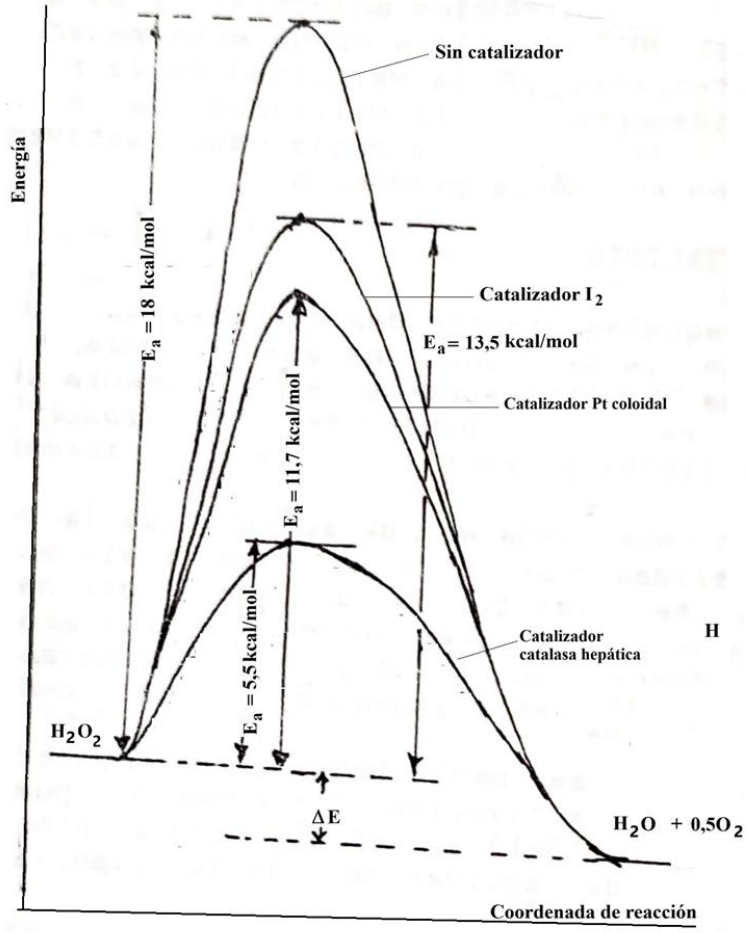



Figura 12-19: Efecto de distintos catalizadores sobre la catalizador descomposición de peróxido de hidrógeno.

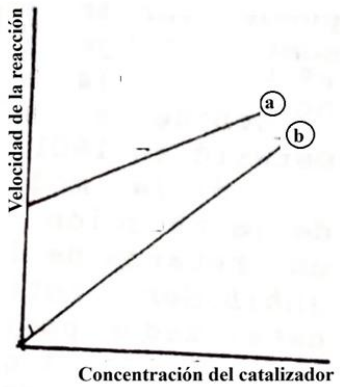



Figura 12-20: efecto de un sobre lavelocidad de reacción.

Algunas reacciones parece que no ocurren en ausencia de catalizador, por ejemplo, la reacción

$$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O$$

no ocurre apreciablemente, salvo en presencia de platino finamente dividido. Esto no autoriza a pensar que en realidad no ocurre, ya que su energía de activación puede ser tan grande, en ausencia de catalizador, que su velocidad sea imperceptible. Precisamente, el catalizador, al bajar la energía de activación, provee un camino más rápido para llegar al equilibrio.

Las reacciones catalíticas ocurren por formación de especies intermedias, a partir del catalizador y de la sustancia que sufre la reacción, llamada ***"sustrato"***. En algunos casos, como en las reacciones catalizadas por superficies y por algunas enzimas, esta especie intermedia es un complejo de adición, y la reacción se puede sintetizar así:

$$C + S = CS \rightarrow P + C \qquad (12\text{-}85)$$

donde C es el catalizador, S el sustrato, P el producto y CS el complejo de adición catalizador-sustrato. En otros casos, la especie intermedia es un producto que se forma con otros, según el esquema:

$$C + S = X + Y \qquad (12\text{-}86)$$

$$X \rightarrow P + C \qquad (12\text{-}87)$$

donde X es un complejo intermedio e Y un producto intermedio, que puede o no sufrir otra reacción. Pueden darse dos casos:

**a)** que la reacción 12-86 sea mucho más rápida que la 12-87, con lo que X está en equilibrio con los reactivos, lo que corresponde al concepto de Arrhenius, por lo que se lo llama ***"complejo de Arrhenius"***, o

**b)** que la velocidad de la reacción 12-87 sea mayor, o por lo menos comparable, a la de la 12-86. En este caso se puede aplicar el tratamiento del estado estacionario. Este tipo de complejos se denomina ***"complejo de Van't Hoff"***.

Los catalizadores se clasifican en homogéneos y heterogéneos. Los homogéneos actúan en la misma fase que los reactivos, mientras que la catálisis heterogéna ocurre en la interfase o superficie de separación entre dos fases.

## CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Un diagrama de energías libres muestra que en presencia de un catalizador, también disminuye la energía libre de Gibbs de activación $\Delta G^{\circ *}$, descenso que probablemente es debido no sólo a la disminución de la energía de activación, sino también a un aumento de entropía de activación con respecto al valor existente en ausencia del catalizador (**Figura 12-21**). En realidad, esta interpretación es más correcta que la que se refiere exclusivamente a $E_a$, ya que hay reacciones en que al agregar un catalizador se observa un incremento de $\Delta H^{\circ *}$ compensado con un incremento de $\Delta S^{\circ *}$, lo que da un menor valor de $\Delta G^{\circ *}$.

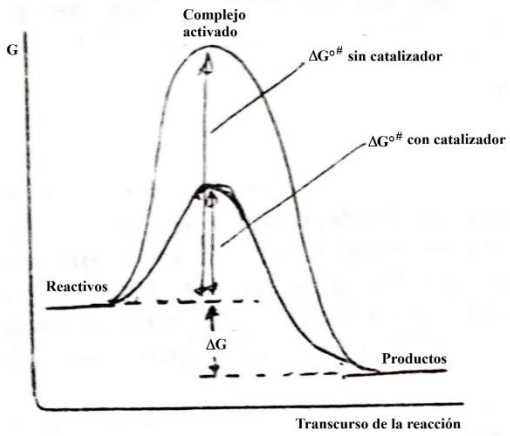



Figura 12-21: Diagrama de energía libre de Gibbs de una reacción y efecto de un catalizador.

Un ejemplo de catálisis homogénea es la reacción de reducción del ion cérico por el talioso:

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} = 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

que implica que se produzca una colisión triple a entre iones de alta carga positiva. Esto hace que esta reacción, pese a estar termodinámicamente favorecida, proceda lentamente. En cambio, la introducción del ión manganoso cataliza positivamente a la reacción, debido a que permite que transcurra por colisiones dobles,

mucho más frecuentes que las triples:

$Ce^{4+} + Mn^{2+} = Ce^{3+} + Mn^{3+}$

$Ce^{4+} + Mn^{3+} = Ce^{3+} + Mn^{4+}$

$Mn^{4+} + Tl^{+} = Tl^{3+} + Mn^{2+}$

En general, la velocidad de las reacciones catalíticas homogéneas es proporcional a la concentración del catalizador, siempre que no haya involucrado algún mecanismo en cadena.

## CATÁLISIS ÁCIDO-BASE

Numerosas reacciones son catalizadas por ácidos y bases, por lo que es de interés observar este tipo de catálisis por separado. La forma general de la constante de velocidad de reacción catalizada por ácidos y/o bases es:

$$k = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \quad (13\text{-}82)$$

donde $k_o$ es la constante de la reacción, y las diversas $k_C$ son las constantes catalíticas para las especies indicadas en el subíndice. Una reacción que puede ser catalizada por especies diferentes de $H^+$ y $OH^-$, tales como HA y $A^-$, se dice que presenta catálisis ácida o básica general. Por ejemplo, la descomposición de la nitramida en solución acuosa:

$$NO_2NH_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

es de primer orden, independiente de la concentración de $H^+$ y $OH^-$ por lo que $k_{H^+}$ y $k_{OH^-}$ son ambas nulas. Se observa que también es independiente de la concentración del ácido acético, pero que depende linealmente de la concentración de ión acetato, por lo que la constante de velocidad tiene la forma:

$$k = k_o + k_{AC^-}[AC^-] \quad (12\text{-}89)$$

donde $AC^- = CH_3\text{-}COO^-$. Los valores de $k_o$ y $k_{A^-}$ pueden hallarse midiendo la velocidad de la reacción a distintas concentraciones de $A^-$ y graficando las constantes obtenidas vs. $[A^-]$ (**Figura 12-22**). $k_o$ es la ordenada en el origen y $k_{a^-}$ es la pendiente de la recta obtenida.

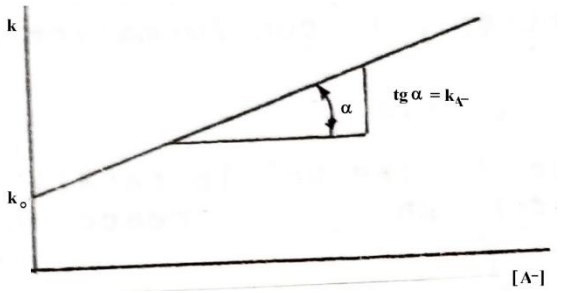



Figura 12-22: Determinación de la constante catalítica del anión $A^-$ en una reacción.

Algunas reacciones son solamente catalizadas por $H^+$ y $OH^-$, por ejemplo la hidrólisis de ésteres. En este caso se dice que presentan catálisis específica ácida o alcalina. Trabajando a pH bajos, donde $k_{OH^-}[HO^-] \approx 0$, puede hallarse $k_{H^+}$ midiendo la constante de velocidad a diferentes $[H^+]$. La $k_{OH^-}$ puede encontrarse en forma similar, trabajando a pHs altos.

En el caso general, se tendrán que determinar hasta cinco constantes catalíticas, lo que se hace manteniendo constantes o suficientemente bajas las concentraciones de todas las especies salvo una que se varía sistemáticamente.

Usualmente, las reacciones de catálisis ácida proceden en dos etapas, la primera de las cuales involucra la transferencia de un protón al sustrato:

$$S + H^+ = HS^+$$

La sustancia que cede el protón al sustrato en la etapa inicial no es de gran importancia desde el punto de vista cinético. En la segunda etapa, el sustrato protonizado cede su protón a otra especie, dando el producto. En este caso, el aceptor del protón es de capital importancia para la cinética de la reacción. Si el aceptor es una base $A^-$ presente en la solución, la reacción tendrá catálisis ácida general:

$$HS^+ + A^- = P + HA$$

y el proceso se dice ***"prototrópico"***. Si el protón se cede al solvente, por ejemplo, agua:

$$HS^+ + H_2O = P + H_3O^+$$

el proceso se dice ***"protolítico"*** y la reacción podrá ser de catálisis ácida específica o general, segun el caso.

En la catálisis básica, el sustrato cede un protón a una especie básica:

$$HS + A^- = HA + S^-$$

seguido de un pasaje de un hidrógeno hacia el $S^-$ desde una molécula del solvente (mecanismo protolítico) o desde un ácido disuelto (mecanismo prototrópico), con formación de un producto:

$$S^- + \text{dador} = HS \rightarrow P$$

con consecuencias análogas a las de la catálisis ácida. Estos mecanismos no son los únicos. En ciertas reacciones, inicialmente no se produce transferencia de hidrogeno, sino formación de enlaces de hidrógeno.

## CATALISIS ENZIMATICA

Un tipo de catálisis homogénea del máximo interés desde el punto de vista biológico, tanto teórico como práctico, es el presentado por los catalizadores biológicos llamados ***enzimas***. Las enzimas son proteínas, que a veces van asociadas a sustancias no proteicas (***coenzimas o grupos prostéticos***) y/o con ciertos iones metálicos. En caso de que haya este tipo de asociación, la enzima no es activo en ausencia de su coenzima o del ion en cuestión.

Las enzimas presentan catálisis específica, algunos obran sobre un cierto grupo, como las proteasas, que catalizan la hidrólisis del enlace peptídico, mientras que otras son activas sobre una sola sustancia, por ejemplo, la ureasa, que cataliza la degradación de la urea. Muchas enzimas presentan también especificidad estereoquímica, atacando uno sólo de dos estereoisómeros. Así, las proteasas sólo catalizan la hidrólisis de las proteínas formadas por aminoácidos de configuración L, pero no D.

La actividad catalítica se sitúa en una pequeña porción de la molécula de enzima, llamada ***"grupo activo"***.

La observación de los ejemplos de la **Tabla 12-II** permite ver que las enzimas son catalizadores mucho más eficaces, mol a mol, que los catalizadores inorgánicos comunes. Esto se debe, en muchos casos, a una menor energía de activación, aunque no se conoce aún el camino exacto con que se produce el facilitamiento de la reacción. Algunas teorías al respecto serán examinadas en este capítulo.

Tabla 12-II
Comparación entre la catálisis enzimática y otros tipos.

| Reacción | Catalizador | T (°C) | k (L/mol.s) | A (L/mol.s) | $E_a$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| hidrólisis | $H^+$ | 20,8 | $9{,}95\times10^{-9}$ | $1{,}8\times10^{10}$ | 102,9 |
| de la urea | ureasa | 20,8 | $5{,}0\times10^{4}$ | $1{,}7\times10^{13}$ | 28,5 |
| Hidrólisis | $H^+$ | 25,0 | $8{,}89\times10^{-7}$ | $2{,}4\times10^{9}$ | 88,7 |
| del ATP | miosina | 25,0 | $8{,}2\times10^{6}$ | $1{,}6\times10^{22}$ | 88,3 |
| descomposi- | $Fe^{2+}$ | 22,0 | 56 | $1{,}8\times10^{9}$ | 42,3 |
| ción del $H_2O_2$ | catalasa | 22,0 | $3{,}5\times10^{7}$ | $6{,}4\times10^{8}$ | 7,1 |

En general, los mecanismos involucrados en las reacciones enzimáticas son complejos y aún no están

completamente estudiados. Por lo general, las velocidades de reacción enzimática son de primer orden con respecto a la concentración de la enzima [E], presentando frecuentemente una dependencia como la mostrada en la **Figura 12-23** con respecto a la concentración del sustrato [S]. A bajas concentraciones de sustrato, la reacción es de primer orden con respecto a ésta, mientras que a altas concentraciones se hace de orden cero, es decir, independiente de la concentración del sustrato. Esto fue explicado por **Michaelis y Menten** (1913) suponiendo que se forma un ***complejo enzima-sustrato*** **ES** entre la enzima y el sustrato, el cual puede descomponerse dando el producto P o nuevamente el sustrato y la enzima libre:

$$E + S \underset{\leftarrow k_{-1} \rightarrow}{\overset{\rightarrow k_1 \rightarrow}{\longleftrightarrow}} ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (12\text{-}90)$$

y aplicando el método del régimen estacionario:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \qquad (12\text{-}91)$$

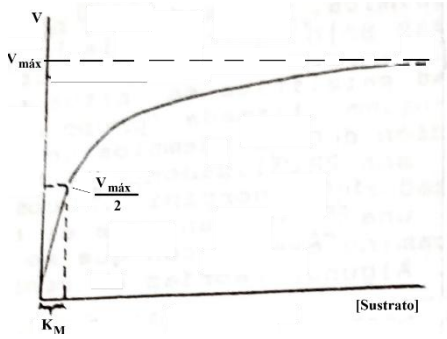



Figura 12-23: Efecto de la concentración del sustrato sobre la velocidad de una reacción catalizada por enzimas.

Además, la concentración inicial de enzima $[E_o]$ es igual a la concentración de enzima libre más la unida al sustrato, es decir:

$$[E]_{total} = [E_o] = [E] + [ES] \rightarrow [E] = [E_o] - [ES] \quad (12\text{-}92)$$

y sustituyendo en la 12-85:

$$k_1[E_o][S] - k1[ES][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$k_1[E_o][S] = [ES]\{k_1[S] + k_{-1} + k_2\}$$

$$\rightarrow [ES] = \frac{k_1[E_o][S]}{k_1[S]+k_{-1}+k_2} = \frac{[E_o][S]}{\frac{k^{-1}+k_2}{k_1} + [S]} \qquad (12\text{-}93)$$

donde se define $\mathbf{K_M} = (k_{-1} + k_2)/k_1$ como ***"constante de Michaelis"***. Como la velocidad de formación del producto depende de [ES]:

$$\text{velocidad} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E_o][S]}{K_M + [S]} \qquad (12\text{-}94)$$

A bajas concentraciones del sustrato, puede despreciarse [S] frente a $K_M$ y entonces la reacción es de primer orden con respecto a [S]:

$$\text{veloc} = \frac{k_2 [E_o][S]}{K_M} \qquad (12\text{-}95)$$

mientras que, a muy altas concentraciones de sustrato, [S] >> $K_M$ y la reacción se hace de orden cero con respecto a [S]:

$$\text{veloc.} = k_2[E_o] \qquad (12\text{-}96)$$

como puede verse en la **Figura 12-23**, esta es la velocidad máxima obtenible $V_{máx}$, cuando prácticamente todo la enzima del sistema está formando parte de complejos ES.

Si se divide la ecuación 12-94 por la 12-96, se tiene:

$$\frac{v}{V_{máx}} = \frac{\frac{k_2[E_o][S]}{K_M + [S]}}{k_2[E_o]} \qquad (12\text{-}97)$$

y despejando v:

$$v = \frac{V_{máx}[S]}{K_M + [S]} \qquad (12\text{-}98)$$

***ecuación*** llamada ***de Michaelis-Menten***, que define las relaciones cuantitativas entre la velocidad de reacción y la concentración del sustrato, si se conocen $K_M$ o $V_{máx}$. Si se hace $v = V_{máx}/2$ y se introduce en la 12-98, despejando $K_M$ se ve que:

$$K_M = [S]|_{\,v = Vmáx/2} \qquad (12\text{-}99)$$

es decir, la constante de Michaelis es igual a la concentración de sustrato a la cual la velocidad de reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima. En la **Figura 12-23** puede verse que $K_M$ puede obtenerse gráficamente a partir de los datos del efecto de la concentración del sustrato sobre la velocidad de la reacción; su magnitud es independiente de la concentración de la enzima. La **Tabla 12-III** muestra los valores de $K_M$ para varios sistemas enzima-sustrato. Obsérvese que $K_M$ no es un valor fijo; puede variar con la estructura del sustrato, con el pH y con la temperatura. En aquellas enzimas que tienen más de un sustrato, cada uno posee una $K_M$ característica. En condiciones intracelulares las enzimas no se encientran saturados por sus sustratos.

Tabla 13-III

Constantes de Michaelis de algunas enzimas

| Enzima | Sustrato | $K_M$ (mM) |
|---|---|---|
| catalasa | $H_2O_2$ | 25 |
| Hexoquinasa | glicina | 0,15 |
| | fructosa | 1,5 |
| Quimotripsina | N-benzoiltirosinamida | 2,5 |
| | N-formiltirosinamida | 12,0 |
| | N-acetiltirosinamida | 32 |
| | gliciltirosinamida | 122 |
| anhidrasa carbónica | $HCO_3^-$ | 9,0 |
| glutamato-deshidroge-nasa | glutamato | 0,12 |
| | α-cetoglutarato | 2,0 |
| | $NH_4^+$ | 57 |
| | $NAD_{ox}$ | 0,025 |
| | $NAD_{red}$ | 0,018 |

La velocidad máxima varía ampliamente de una enzima a otro. También varía con la estructura del sustrato, con el pH y con la temperatura (**Tabla 12-IV**).

En muchas reacciones enzimáticas, $k_{-1} >> k_2$, en cuyo caso la etapa limitante de la velocidad de la reacción es la más lenta: ES → P + E, y entonces

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1} \qquad (12\text{-}100)$$

en esas condiciones, $K_M$ es la constante de disociación del complejo ES:

$$ES = E + S$$

de acuerdo con la interpretación cinética de constante de equilibrio, y se sustituye por la expresión $K_S$:

$$K_S = \frac{[E][S]}{[ES]} \qquad (12\text{-}101)$$

Aunque frecuentemente $K_M$ y $K_S$ se emplean en forma indistinta, esto sólo es cierto si $k_2 << k_{-1}$.

Tabla 12-IV
Efecto de la estructura del sustrato sobre la velocidad máxima para la D-aminoácido-oxidasa (los datos se refieren a D- alanina = 100)

| Sustrato | $V_{máx}$ relativa |
|---|---|
| D-tirosina | 297 |
| D-prolina | 231 |
| D-metionina | 125 |
| D-alanina | 100 |
| D-valina | 55 |
| D-histidina | 9,7 |
| glicocola | 0,0 |

Debe ahora hacerse notar que muchas enzimas tienen un comportamiento cinético mucho más complejo que el caso ideal que se acaba de tratar. Por una parte, en la formulación anterior se ha supuesto que existe un solo complejo enzima-sustrato; sin embargo, parece probable que en la mayor parte de las reacciones catalizadas enzimáticamente intervengan dos o tres complejos enzima sustrato, actuando según la secuencia:

$$E + S = ES = EZ = EP = E + P \qquad (12\text{-}102)$$

donde EZ es el verdadero complejo de transición y EP un complejo enzima-producto. En la **Figura 12-24** puede verse el diagrama de energías puesto en juego en un proceso enzimático de este tipo.

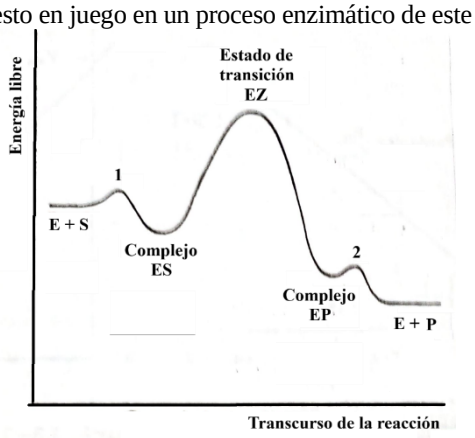



Figura 12-24: Diagrama energético de una reacción catalizada enzimáticamente. En los puntos 1 y 2 existen pequeñas barreras de energía.

Debe señalarse, además, que en muchas reacciones enzimáticas hay más de una molécula de sustrato y que puede haber dos o más productos. En una reacción con dos sustratos $S_1$ y $S_2$, pueden existir tres complejos enzima-sustrato, a saber: $ES_1$, $ES_2$ y $ES_1S_2$. Si esta reacción forma los productos $P_1$ y $P_2$ puede haber, por lo menos, tres complejos enzima-producto: $EP_1$, $EP_2$ y $EP_1P_2$. En tales reacciones se producen muchas etapas intermedias, cada una con su propia constante de velocidad. El análisis cinético de las reacciones enzimáticas que comprenden dos o más reaccionantes pueden ser, a veces, excesivamente complejo y necesitarse soluciones mediante ordenadores. No obstante, el punto de partida para el análisis de la cinética de todas las reacciones enzimáticas es la relación de Michaelis-Menten, tal como se dedujo anteriormente.

## TRANSFORMACIONES DE LA ECUACIÓN DE MICHAELIS-MENTEN

La ecuación de Michaelis-Menten puede ser transformada algebraicamente para hacerla más fácil de relacionar con datos experimentales. Una de las transformaciones más usadas consiste en invertirla:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{V_{máx}[S]} = \frac{1}{V_{máx}} + \frac{K_M}{V_{máx}[S]} \qquad (12\text{-}103)$$

expresión llamada ***ecuación de Lineweaver-Burk***, que indica que la representación de 1/v en función de 1/[S] da una recta de pendiente $K_M/V_{máx}$ y ordenada en el origen $1/V_{máx}$. La intersección de esta recta con el eje de las abscisas vale $-1/K_M$, como puede verse en la **Figura 12-25.**

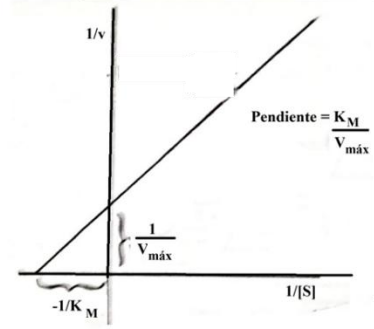



Figura 13-25: Representación de Lineweaver-Burk.

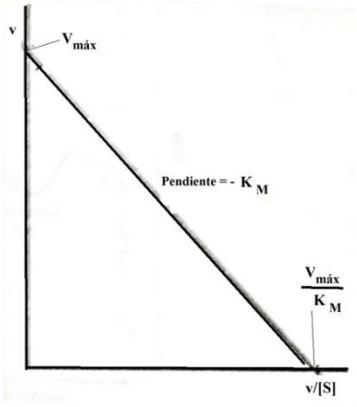



Figura 13-26: Representación de Eadie-Hofstee.

Otra transformación útil de la ecuación de Michaelis-Menten se obtiene multiplicando ambos miembros de la ecuación 12-103 por $V_{máx}.v$ y reordenando para dar la ecuación:

$$v = -K_M\left(\frac{v}{[S]}\right) + V_{máx} \qquad (13\text{-}104)$$

de modo que representando v en función de v/[S] se tiene una recta de pendiente $-K_M$ y ordenada en el origen $V_{máx}$. Esta ***representación*** se llama ***de Eadie-Hofstee***. Esta representación es preferible a la Lineweaver-Burk porque en caso de haber desviaciones de la linealidad, son más notables y es más difícil que pasen desapercibidas (**Figura 12-26)**.

## NÚMERO DE RECAMBIO

Se denomina ***"número de recambio"*** (*turnover number*) a la velocidad máxima de una reacción enzimática cuando $[E_o]$ = 1 M, es decir, al valor de $k_2$. También puede interpretarse como el número de moléculas de sustrato transformadas por unidad de tiempo por una molécula de enzima (o por un centro reactivo), cuando la enzima es el factor limitante de la velocidad. La enzima anhidrasa carbónica posee el número de recambio más elevado de todas las enzimas conocidos: 36.000.000 $minutos^{-1}$. En la **Tabla 12-V** pueden verse algunos números de recambio.

Tabla 12-V
Números de recambio de algunos enzimas a 20-38 °C ($minutos^{-1}$)

| Enzima | $k_2$ |
|---|---|
| Anhidrasa carbónica C | 36 000 000 |
| $\Delta^5$-3-cetosteroide-isomerasa | 17 100 000 |
| ß-amilasa | 1 100 000 |
| ß-galactosidasa | 12 500 |
| fosfoglucomutasa | 1 240 |
| succinato-deshidrogenasa | 1 150 |

## INHIBICIÓN ENZIMÁTICA

Del estudio de los inhibidores de las enzimas se ha obtenido valiosa información sobre la especificidad del sustrato de los mismos, sobre la naturaleza de los grupos funcionales de su centro activo, sobre el mecanismo de la acción enzimática y acerca de la participación de ciertos grupos funcionales en el mantenimiento de la conformación específica de la molécula enzimática. Por otro lado, la inhibición de algunas enzimas por los componentes celulares específicos constituye un elemento del control de las reacciones enzimáticas en la célula intacta.

La inhibición de las enzimas se clasifica en dos tipos: reversible a irreversible. La inhibición irreversible implica, habitualmente, la destrucción o modificación de uno o más grupos funcionales del enzima. La inhibición reversible, por otro lado, puede ser tratada cuantitativamente con el método de Michaelis-Menten. Existen dos tipos principales de ***inhibición reversible***: la ***competitiva y la no competitiva***. La inhibición competitiva puede invertirse aumentando la concentración del sustrato, lo que no sucede con la no competitiva.

***Inhibición competitiva*:** en este caso el inhibidor I reacciona con la enzima en el centro normal de unión del sustrato para formar, de modo reversible, el ***complejo enzima-inhibidor*** **EI**:

$$E + I \underset{\leftarrow -k'_2-}{\overset{-k'_1-\rightarrow}{=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=}} EI \qquad (12\text{-}105)$$

Este complejo no puede escindirse para dar productos. La constante del complejo $K_I$ es:

$$K_I = k'_2/k'_1 = \frac{[E][I]}{[EI]} \qquad (12\text{-}106)$$

y es la constante de disociación del complejo EI. Consecuentemente:

$$[E_{total}] = [E] + [ES] + [EI] = [E_o] \qquad (12\text{-}107)$$

$$[E_o] = [E] + \frac{[E][S]}{K_M} + \frac{[I][E]}{K_I} = [E]\left(1 + \frac{[S]}{K_M} + \frac{[I]}{K_I}\right) =$$

$$= [E]\frac{[S] + K_M(1 + [I]/K_I)}{K_M} \qquad (12\text{-}108)$$

y sustituyendo la cantidad no medible [E] en la expresión de la velocidad:

$$v = \frac{k_2[E][S]}{K_M} = \frac{k_2[E_o][S]}{K_M(1+[I]/K_I)+[S]} \qquad (12\text{-}109)$$

recordando que $V_{máx} = k_a[E_o]$ e invirtiendo:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_{máx}} + \frac{K_M(1 + [I]/K_I)}{V_{máx}} \cdot \frac{1}{[S]} \qquad (12\text{-}110)$$

de modo que al representar 1/v en función de 1/[S], se obtienen diversas pendientes al variar [I], pero la ordenada en el origen es la misma que en ausencia de inhibidor (**Figura 12-27**).

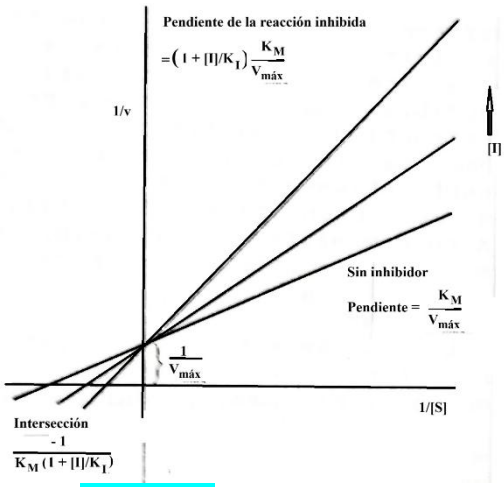


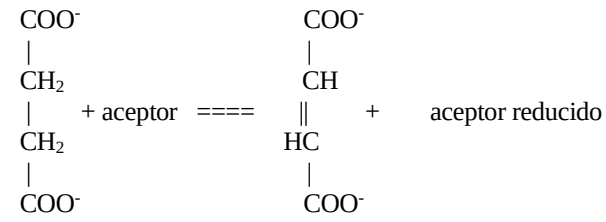

Figura 12-27: Inhibición competitiva.

Es decir, la velocidad máxima no se altera con la presencia de un inhibidor competitivo. Para una dada concentración del sustrato (que puede ser muy elevada), se puede recuperar la actividad total de la enzima. La pendiente de la recta es:

$$\text{pendiente} = \frac{K_M}{V_{máx}} + \frac{[I]K_M}{K_I.V_{máx}} \qquad (12\text{-}111)$$

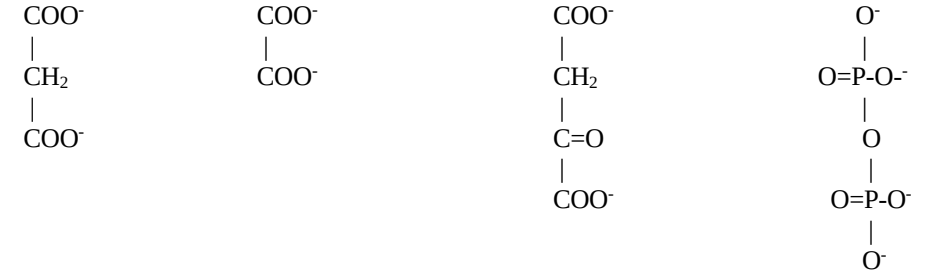
de modo que representando las pendientes obtenidas con diversas concentraciones de I vs. [I], se obtiene de la ordenada el el origen $K_M$ y de la pendiente $K_I$.

Un ejemplo clásico de inhibición competitiva lo constituye la inhibición de la succinato-deshidrogenasa por el malonato y otros ácidos dicarboxílicos:




succinato fumarato

La succinato-deshidrogenasa es uno de los miembros del grupo de enzimas que cataliza el ciclo de Krebs de los ácidos tricarboxílicos. Cataliza la eliminación de los dos átomos de carbono metilénicos del succinato. La naturaleza del aceptor no es importante para esta discusión. La succinato deshidrogenasa es inhibida por el malonato, que se parece al succinato, y los siguientes:




malonato oxalato oxalacetato pirofosfato

Estos compuestos sin embargo no resultan deshidrogenados en el proceso. Todos estos ácidos dibásicos poseen la distancia adecuada entre los dos grupos aniónicos para actuar como inhibidores competitivos de la succinato-deshidrogenasa. Esto condujo a la conclusión de que el centro activo de esta enzima posee dos grupos positivos separados, que son capaces de atraer a los dos grupos carboxilo con carga negativa del sustrato. El centro catalítico muestra entonces que es complementario de la estructura del sustrato.

***Inhibición no competitiva*:** Este tipo de inhibición no se revierte al aumentar la concentración del sustrato. Es de suponer que el inhibidor se une a un *locus* de la enzima diferente del que reacciona con el sustrato, inactivándolo. Puede entonces unirse a la enzima libre, al complejo ES o a ambos:

$$E + I = EI \qquad (12\text{-}112)$$

$$ES + I = ESI \qquad (12\text{-}113)$$

ambas formas son inactivas. Las constantes de disociación de ambos complejos son:

$$K_{IE} = \frac{[I][E]}{[IE]} \quad y \quad K_{ESI} = \frac{[I][ES]}{[IES]} \qquad (12\text{-}114)$$

con:

$$[E_o] = [E] + [ES] + [IE] + [IES] \qquad (12\text{-}115)$$

e introduciendo las constantes:

$$[E_o] = [E]\left(1 + \frac{[S]}{K_M} + \frac{[I]}{K_{IE}} + \frac{[I][S]}{K_{IES}.K_M}\right) = [E]\left(\frac{[S]}{K_M}\left(1 + \frac{[I]}{K_{IES}}\right) + \left(1 + \frac{[I]}{K_{IE}}\right)\right) =$$

$$= \frac{[E]}{K_M}\left([S]\left(1 + \frac{[I]}{K_{IES}}\right) + K_M\left(1 + \frac{[I]}{K_{IE}}\right)\right) \qquad (12\text{-}116)$$

de donde:

$$[E] = \frac{K_M[E_O]}{K_M(1 + [I]/K_{IE}) + (1 + [I]/K_{IES})[S]} \qquad (12\text{-}117)$$

y reemplazando en la ecuación de velocidad:

$$v = \frac{k_2[E][S]}{K_M} = \frac{k_2[E_o][S]}{(1+[I]/K_{IES})[S] + K_M(1+[I]/K_{IE})} \qquad (12\text{-}118)$$

e invertiendo:

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + [I]/K_{IE}^S}{V_{máx}} + \frac{K_M(1 + [I]/K_{IE}.\,1}{V_{máx}\quad [S]} \qquad (12\text{-}119)$$

Si se formula la hipótesis razonable de que las constantes de disociación de los complejos IE y IES son del mismo orden de magnitud, es decir, $K_{IE} \approx K_{IES}$, se puede transformar a la ecuación 12-119 en la siguiente:

$$\frac{1}{v} = \left(1 + \frac{[I]}{K_{IE}}\right)\left(\frac{1}{V_{máx}} + \frac{K_M}{V_{máx}}.\frac{1}{[S]}\right) \qquad (12\text{-}120)$$

es decir, que en este caso tanto la pendiente como la ordenada en el origen son afectadas por la presencia del inhibidor. El valor de $K_M$ puede obtenerse de la intersección de la recta con el eje de abscisas, mientras que a medida que aumenta [I], la ordenada en el origen aumenta, lo que indica que $V_{máx}$ disminuye. (V. **Figura 12-28**).

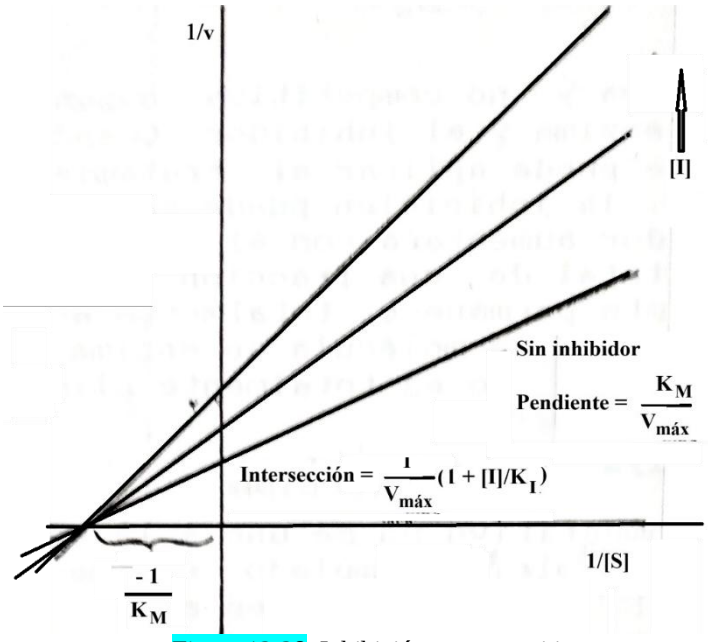
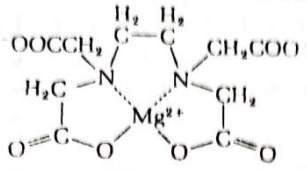



Figura 12-28: Inhibición no competitiva.

El tipo más corriente de inhibición no competitiva es el que ofrecen los reactivos que pueden combinarse reversiblemente con los grupos -SH de los restos de cisteína, esenciales para la actividad catalítica de algunas enzimas. Los iones metálicos pesados tales como $Cu^{+2}$, $Hg^{+2}$ y $Ag^{+}$ o sus derivados inhiben estas enzimas formando mercáptidos de los grupos -SH que pueden estar localizados en el propio centro catalítico o pueden hallarse situados a alguna distancia del mismo, pero ser esenciales para su actividad catalítica, porque ayudan a mantener la conformación tridimensional específica de la molécula.

Algunas enzimas que requieren iones metálicos para su actividad pueden ser inhibidos de modo no competitivo por agentes capaces de unirse al metal esencial. El cianuro inhibe algunos enzimas que dependen del $Fe^{+2}$ o del $Fe^{+3}$ mediante la formación de complejos inactivos semejantes al ferrocianuro o al ferricianuro. El agente quelante EDTA (etiléndiamina tetraacetato), se une de manera reversible al $Mg^{+2}$ y a otros cationes divalentes e inhibe de este modo las enzimas que necesitan dichos iones para su actividad:




Quelato $Mg^{+2}$ de tetraacetato de etilenfiamina.

## INHIBICIÓN IRREVERSIBLE

Es importante distinguir entre inhibición competitiva e inhibición irreversible. El tratamiento de Michealis-Menten de la inhibición competitiva y no competitiva supone la combinación ***reversible*** entre la enzima y el inhibidor. Cuando tal combinación es ***irreversible*** no se puede aplicar el tratamiento de Michaelis-Menten. En este caso, la inhibición puede ser incompleta, pero si hay exceso de inhibidor aumentará con el tiempo, porque se produce una inhibición total de una fracción creciente de enzima, mientras que el resto permanece totalmente activo. En algunos casos, el inhibidor daña la molécula de enzima, de modo que su actividad se reduce aunque no es totalmente eliminada.

## INHIBICIÓN ACOMPETITIVA

Un inhibidor acompetitivo no se une a la enzima, sino que lo hace en forma irreversible al complejo enzima-sustrato para dar el complejo inactivo ESI. Las reacciones son:

$$E + S \leftrightarrow ES \rightarrow P \qquad (12\text{-}121)$$

$$ES + I \leftrightarrow ESI \qquad (12\text{-}122)$$

El complejo ESI no forma producto. Como I no interfiere con la formación del complejo ES, la inhibición acompetitiva no puede revertirse aumentando la concentración del sustrato. La velocidad inicial está dada por:

$$v_o = \frac{v_{máx}[S]}{K_M + [S](1 + [I]/K_I)} \qquad (12\text{-}123)$$

donde

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \qquad (12\text{-}124)$$

La ecuación de Lineweaver-Burk está dada por:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_M}{V_{máx}[S]} + \frac{1}{V_{máx}}(1 + [I]/K_I) \qquad (12\text{-}125)$$

Graficando $1/v_o$ en función de $1/[S]$ a [I] constante se obtendrá una recta con la misma pendiente que en ausencia de inhibidor, pero la ordenada en el origen está multiplicada por el factor $(1 + [I]/K_I)$, y lo mismo la intersección con el eje 1/[S]. (**Figura 12-29**).

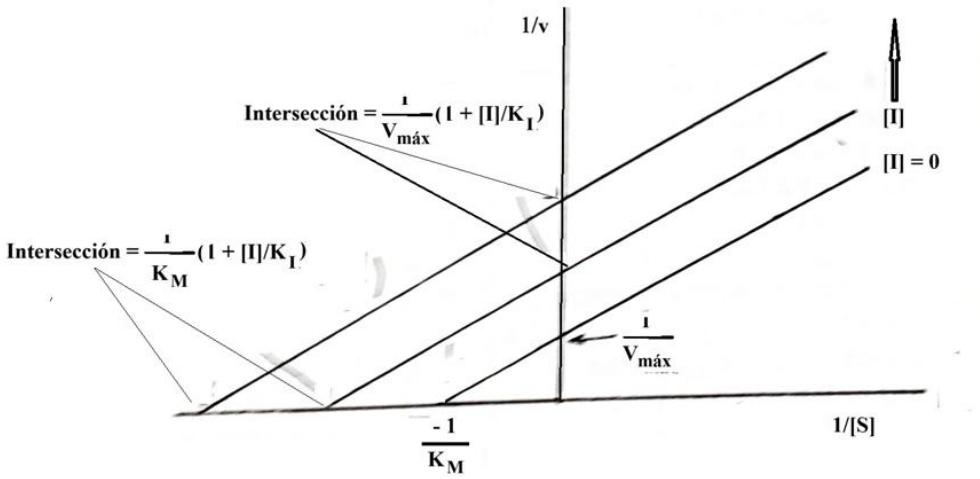



Figura 12-29: Gráfica de Lineweaver-Burk con inhibición acompetitiva.

Dividiendo la ecuación 12-98 por la 12-123, se obtiene:

$$\frac{v_o}{(v_o)_{inhibición}} = \frac{K_M + [S](1 + [I]/K_I)}{K_M + [S]} \qquad (12\text{-}126)$$

y si se tiene la situación de que $[S] >> K_M$, entonces la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{v_o}{(v_o)_{inhibición}} \approx \frac{[S] + [S][I]/K_I}{[S]} = 1 + \frac{[I]}{K_I} \qquad (12\text{-}127)$$

donde nuevamente se ve que el aumento de la concentración del sustrato no puede evitar el efecto de I en la inhibición acompetitiva, tal como sucede en la no competitiva.

La inhibición acompetitiva se observa raramente en sistemas con un solo sustrato, pero aparece frecuentemente en los que tienen sustratos múltiples.

## EFECTO DEL pH

En muchos casos la variación del pH del medio afecta a la actividad de una enzima. Muchas enzimas poseen un pH óptimo por encima o debajo del cual su actividad disminuye (**Tabla 12-VI**), pudiendo tener

forma de campana **(Figura 12-30)**, o de campana trunca**,** mientras que en otros casos el efecto del pH es diferente: puede aumentar con el pH o no ser afectado por él.

La actividad de una enzima según el pH depende de:

- -El $pK_a$ de los grupos ionizables del centro activo de la enzima que participan en la unión con el sustrato,
- -el $pK_a$ de los grupos funcionales de la molécula del sustrato que participan de la unión con el enzima,
- -el $pK_a$ de los grupos funcionales de la molécula de enzima responsables de la acción catalítica y
- -el $pK_a$ de otros grupos de la molécula de enzima cuyo estado de ionización puede determinar la conformación específica, catalíticamente activa, de la molécula.

Tabla 12-VI
pH óptimo de algunas enzimas

| Enzima | Sustrato | pH óptimo |
|---|---|---|
| pepsina | ovoalbúmina | 1,5 |
| | hemoglobina | 2,2 |
| piruvato-carboxilasa | piruvato | 4,8 |
| fumarasa | fumarato | 6,5 |
| | malato | 8,0 |
| catalasa | $H_2O_2$ | 7,6 |
| tripsina | benzoilargininamida | 7,7 |
| | ester etílico de la benzoilarginina | 7,0 |
| fosfatasa alcalina | glicero-3-fosfato | 9,5 |
| arginasa | arginina | 9,7 |

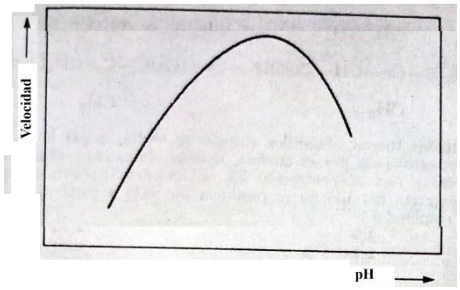



**Figura 12-30:** Curva de actividad de una enzima típica en función del pH.

La curva de actividad en relación con el pH se obtiene representando gráficamente la velocidad inicial de una reacción catalizada por enzimas en función del pH del medio dxe ensayo. Este óptimo está generalmente cerca del pH 7, aunque existen unas pocas enzimas caracterizadas por poseer óptimos de pH anormalmente bajos o altos, p. ej., la pepsina (pH óptimo 2), arginasa (pH óptimo 10).

El descenso de la actividad cvatalítica a ambos lados del,pH óptimo puede deberse en partev a la desnaturalización irreversible de la proteína enzimática. En ese caso, a no ser que se mida la actividad en un período muy corto, se puede detectar un pH óptimo "aparente", cuyo valor probablemente dependerá del tiempo

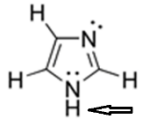
que se ha expuesto la enzima al pH desfavorable. Para evitar esto se debe primero determinar la estabilidad de la enzima y su sustrato en el pH dado.

Un tratamiento que puede explicar la curva acampanada es suponer que la enzima puede existir en tres estados de protonación en el centro activo:

$$H_2E \underset{}{\overset{k'_a}{\longleftrightarrow}} HE^- + H^+ \overset{k''_a}{\longleftrightarrow} E^{2-} + H^+$$

siendo $k'_a$ y $k''_a$ las dos constantes de acidez. Cada una de las tres formas de la enzima puede a su vez formar complejos enzima-sustrato. La proporción de las tres formas presentes estará dada por el pH. En un pH muy bajo predominará la forma $H_2ES$, en uno muy básico la $SE^=$. Si se postula que sólo el complejo $HES^-$ puede generar productos, es lógico que a un pH intermedio donde la concentración de $HE^-$ sea máxima, también sea máxima la actividad de la enzima.

Un estudio de las velocidades de acción enzimática a diferentes pH permite hallar las constantes de ionización de la enzima libre y del complejo (que puede ser diferente al de la enzima libre), lo que a su vez permite obtener información del centro activo. Así, la pepsina, enzima proteolítica de origen estomacal, tiene una constante de acidez $K_a = 6{,}3x10^{-3}$, y el único grupo orgánico que puede dar este valor es el carboxilo, por lo que el grupo activo de la pepsina debe tener un carboxilo libre. La colinesterasa tiene un $K_a = 6{,}3x10^{-8}$, que probablemente se deba a la ionización de un hidrógeno unido a un nitrógeno de un grupo imidazol.

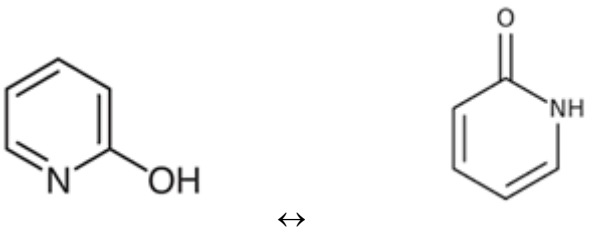


Imidazol. La flecha indica el H ácido.

De acuerdo con este modelo, una enzima puede presentarse de la siguiente manera:

B-R-AH

donde -B es un grupo básico que produce un ataque nucleofilico sobre el sustrato, y -AH es un grupo ácido que transfiere protones al mismo. El ataque combinado de ambos grupos puede ser la causa de la eficacia de las enzimas. Esta idea está apoyada por las experiencias de Swain y Brown, que comprobaron que sustancias relativamente sencillas, provistas de grupos ácidos y básicos, actúan como catalizadores muy eficaces. Por ejemplo, la 2-hidroxipiridina, que existe principalmente en la forma II, es un catalizador para la mutarrotación más eficaz que el fenol o la piridina, pese a que el primero es un ácido más fuerte y la piridina una base más fuerte:



I 2-hidroxipiridina II

La acción del grupo ácido y el básico de la enzima se trata de un ataque nucleofílico y uno electrofílico combinados de la enzima sobre el sustrato.

Cuando la enzima cataliza reacciones sobre sustratos eléctricamente neutros, o en los cuales la carga del sustrato no presenta ningún papel en las catálisis, su actividad no es afectada por el pH, como el caso de la papaína **(Figura 12-31)**, o la invertasa, que cataliza la hidrólisis de la molécula neutra de sacarosa: posee una actividad constante en el intervalo de pH de 3,0 a 7,5.

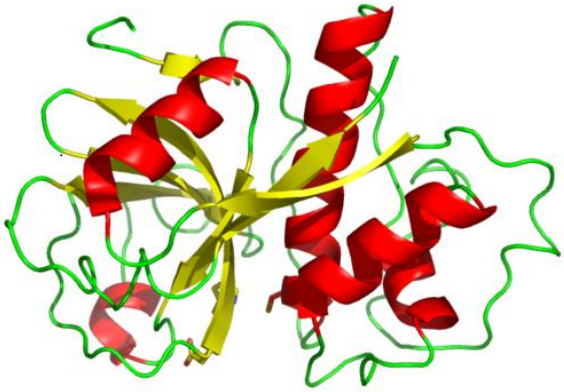


**Figura 12-31:** Estructura de la papaína.

El pH óptimo de una enzima no es necesariamente idéntico al del entorno intracelular normal, que puede encontrarse en la pendiente ascendente o descendente de la curva actividad-pH. Este hecho sugiere que la relación entre el pH y la actividad de una enzima puede constituir un factor de control intracelular de la actividad enzimática. Puesto que las células contienen centenares de enzimas, todos con respuestas diferentes con respecto al pH, el pH intracelular puede representar un elemento importante en el complejo entramado de controles del metabolismo celular.

## EFECTO DE LA TEMPERATURA

Trabajando a concentraciones suficientemente altas del sustrato como para que la reacción sea de orden cero con respecto a [S] y a [$E_o$] constante, la representación de la velocidad de la reacción vs. T debe dar una curva exponencial como se prevé por la teoría de Arrhenius. (**Figura 12-32**)

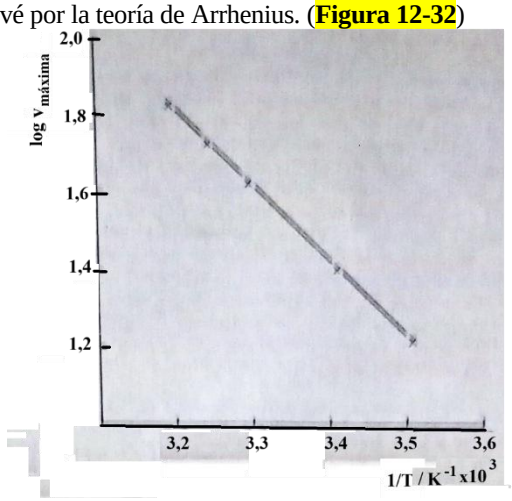



**Figura 12-32**: Gráfico de Arrhenius sobre el efecto de la temperatura sobre la actividad enzimática.

En un margen de temperaturas relativamente pequeño (0 a 50 °C) la velocidad de una reacción catalizada por enzimas normalmente aumenta primero y después desciende, según aumenta la temperatura, pareciendo que existe un óptimo de temperatura en el cual la enzima es mucho más activa (**Figura 12-33**). A temperaturas suficientemente altas la enzima comienza a inactivarse, de modo que se llega a un máximo y luego la velocidad de reacción decae. (V**. Figura 12-33)**. La desactivación de la enzima ocurre siempre, pero es más pronunciada a altas temperaturas, y debe ser considerada en estudios cinéticos.

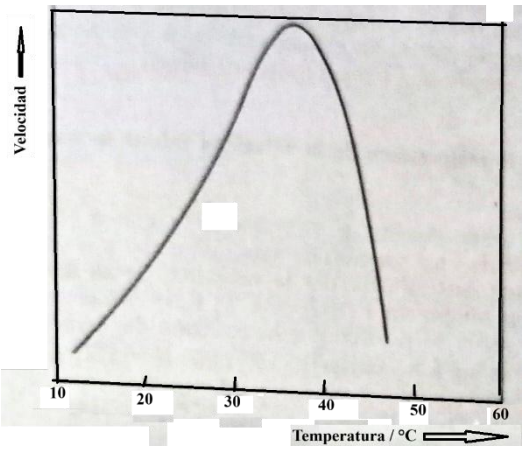



Figura 12-33: Efecto de la temperatura sobrev la actividad de una enzima típica.

Este comportamiento es el resultado de dos fenómenos concurrentes:

Un incremento genuino de la velocidad de la reacción catalizada como respuesta a un aumento de la temperatura.

Una progresiva inactivación (desnaturalización) de la enzima a una velocidad que aumenta según sube la temperatura.

La mayoría de las proteínas sufren una desnaturalización irreversible a temperaturas por encima de 40-50 °C. El elevado coeficiente de temperatura de la desnaturalización de las proteínas puede explicar la pérdida radical de actividad catalítica enzimática que sufren varias enzimas a esas temperaturas relativamente suaves. Las pocas enzimas que mantienen su actividad por encima de 60 °C hasta 100 °C tienen una estabilidad poco corriente. A cualquier temperatura, la exposición continuada de la enzima a esta disminuye su actividad porque se incrementa la proporción de proteína desnaturalizada con el tiempo. En consecuencia, la temperatura óptima carece de sentido si no se especifica el tiempo de exposición de la enzima a ésta.

Sobre la estabilidad de la enzima influyen no solo la temperatura sino también otros v factores, como el pH y la fuerza iónica, por lo que al determinar su estabilidad térmica (y la de sus sustratos) se lo debe hacer en las condiciones experimentales, antes de investigar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción catalizada.

La estabilidad térmica de una enzima se puede determinar fácilmente manteniendo muestras de la enzima a cada una de las temperaturas a utilizar luego por un dado tiempo, y midiendo su actividad antes y después del proceso, a una temperatura favorable.

Considerando el mecanismo más simple de todos, propuesto para un proceso enzimático irreversible y de un solo sustrato, vemos que un cambio en la temperatura afectará la magnitud de las tres constantes de velocidad, $k_1$, $k_{-1}$ y $k_2$, puesto que:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} ES \xrightarrow{k2} E + P$$

Esto significa que el cambio de temperatura afectará el valor de $k_2$, igual que $k_1$ y $k_{-1}$, y por consiguiente afectará la concentración de ES a concentraciones de sustrato no saturantes. Además, la temperatura también afecta la velocidad de descomposición de ES al ocasionar un cambio en el valor de $k_2$. Es posible estudiar específicamente el efecto de los cambios de temperatura en la velocidad de esta segunda etapa, dado que a concentraciones de sustrato saturantes, cuando [ES] es igual a $[E]_0$, la concentración inicial de enzima, entonces $v_0 = v_{máx} = k_2[E]_0$. Mediante representaciones lineales de $1/v_0$ vs. 1/[S] a diferentes temperaturas se pueden seguir los cambios en el valor de $v_{máx}$ con la temperatura.

Supóngase que a la temperatura de $T_1$ K la velocidad máxima es $v'_{máx}$, y la constante de velocidad de la etapa limitante de la velocidad de descomposición de ES es $k'_2$. Si a la temperatura $T_2$ K estos parámetros tienen los valores $v''_{máx}$ y $k''_2$, entonces como $v_{máx} = k_2[E]_0$,

$$\log \frac{v''_{máx}}{v'_{máx}} = \log \frac{k''_2[E]_0}{k'_2[E]_0} = \text{Log} \frac{k''_2}{k'_2} = \frac{E^*(T_2 - T_1)}{19{,}14T_1T_2}$$

De esta forma se puede hallar un valor de E* en $J.mol^{-1}$ a partir de los valores de $v_{máx}$ a dos diferentes temperaturas, aunque se obtendrá un valore más exacto al representar gráficamente log $v_{máx}$ en función de 1/T

y obtener la pendiente de la línea recta, igual a -E*/19,14. Por consiguiente, la obtención de un valor para la energía de activación de una reacción catalizada por enzimas es un asunto relativamente fácil, pero para poder atribuirle un valor a una etapa limitante de la velocidad cuya ΔH* será igual a E* - RT, debe conocerse antes el mecanismo de la reacción.

Supongamos, por ejemplo, que se sabe que una reacción enzimática, reversible y de un solo sustrato, posee el siguiente mecanismo en el que $k_2$ es mucho menor que $k_1$ o $k_3$, y que de forma similar $k_{-2}$ es menor que $k_{-3}$ o $k_{-1}$:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EP \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E + P$$

Las energías de activación de la reacción directa ($E^*_d$) y de la reacción inversa ($E^*_i$), se pueden determinar por estudios de velocidad inicial (determinando los valores de $v_{máx}$ a varias temperaturas por mdio de gráficas de Lineweaver-Burk. Como la etapa limitante de la velocidad de la reacción directa es

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

los valores de $E^*_d$ medidos cinéticamente serán iguales evidentemente a $\Delta H^*_2 + RT$. De forma similar, $E^*_i = \Delta H^*_{-2} + RT$. si se construye el perfil de entalpía para esta reacción, puede muy bien tener la apariencia mostrada en la **Figura 12-34** , donde $EX^*_a$ representa el estado de transición entre ES y EP.

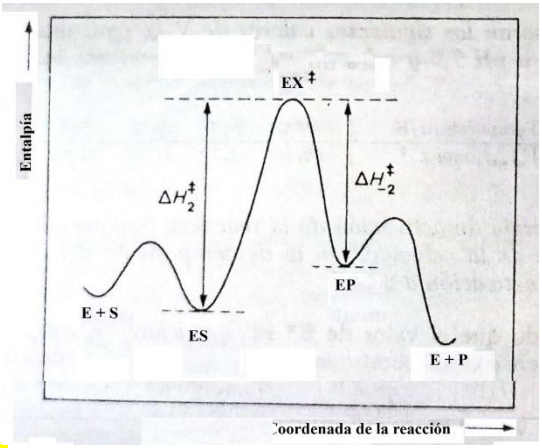



**Figura 12-34:** Posible perfil de entalpía para la reacción catalizada con enzimas

$$E + S \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{=}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{=}} EP = E + P$$

Aunque no es posible comprender el significado íntegro de la energía de activación de una reacción si no se conoce el mecanismo, el hecho experimental de que sí su valor sea menor para una reacción catalizada por una enzima que para la misma reacción sin catalizar, explica al menos por qué la reacción es más rápida en presencia de enzima. Así, la observación de que la descomposición del peróxido de hidrógeno

$$2H_2O_2 \leftrightarrow 2H_2 + O_2$$

bajo condiciones de reacción en lo demás idénticas, es acelerada por iones $Fe^{+2}$, y aun mucho más marcadamente por la enzima catalasa, se puede correlacionar con el hecho de que los valores para la energía de activación de la reacción sean los siguientes (en $kJ.mol^{-1}$) (i) no catalizad,a70 a 75, (ii) en presencia de iones $Fe^{+2}$, 38 a 42, (iii) en presencia de catalasa, 23.

## CATALISIS NEGATIVA

Los catalizadores negativos o inhibidores disminuyen la velocidad de reacción. Su acción puede ser debida a varias causas. La hipótesis más ampliamente aceptada es que el inhibidor rompe las cadenas de reacción o impide su formación, lo cual debe disminuir lógicamente la velocidad de la reacción. Un ejemplo es el uso del plomo tetraetilo, níquel pentacarbonilo o isooctano como antidetonantes en naftas, ya que interrumpen las cadenas ramificadas no estacionarias, responsables del *"pistoneo"* de los motores de combustión interna. En general, si la concentración del inhibidor es apreciable, se observa que la velocidad de la reacción es inversamente proporcional a la concentración de este.

# 13
# QUIMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES

## INTRODUCCION

Las propiedades de la capa superficial de una sustancia son diferentes de las del conjunto total de su masa. Anteriormente se habia tomado en cuenta únicamente a los sistemas en los que el área de la superficie era lo suficientemente pequeña con respecto al volumen como para que su energía fuera insignificante. Es evidente que los efectos de la superficie se hacen cada vez más importantes al aumentar la subdivisión de la materia. Si un cubo de cualquier sustancia, que mide 1 cm de lado, es decir, su área es de 6 $cm^2$, se subdivide en ocho cubos de 0,5 cm de lado, cortando por la mitad cada cara, el área total será ahora de 12 $cm^2$. Si el cubo se divide en 1000 cubitos de 1 mm de lado, la superficie total será de 60 $cm^2$. Si los cubos son de 1 µm de lado, el área superficial será de 60.000 $cm^2$, y si la arista es de 1 nm, el área superficial será de ¡6000 $m^2$! (Figura 13-1)

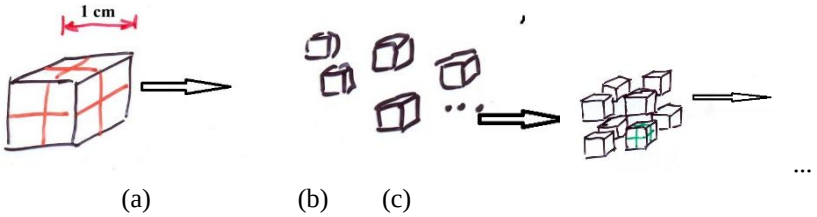



**Figura 13-1:** La subdivisión aumenta el área específica. (a) Cubo de 1 $cm^3$, $A_{esp}$ = 6 $cm^2$/1 $cm^3$ = 6 $cm^{-1}$; (b) 8 cubitos de 0,5 cm de lado, V = 1 $cm^3$, $A_{esp}$ = 8x6x$(0,5)^2$ = 12 $cm^{-1}$; (c) 64 cubitos de 0,25 cm de lado, $A_{esp}$ = 64 $cm^{-1}$, etc .

Es obvio que los efectos de superficie que no se perciben en una sustancia cuando la relación área/ volumen es de 6 $cm^2$/1 $cm^3$, pueden tener gran importancia cuando se dispersa el material hasta que la relación área/volumen alcanza los altos valores arriba mencionados. La capa superficial puede tener propiedades muy diferentes que el material en masa, y estas propiedades se harán conspicuas en estos casos.

¿Por qué esto estalece una diferencia? Supongamos un cubo de 1 $cm^2$ compuesto de átomos cúbicos de 0,2 nm (2 Å) de lado. Los que están en la superficie son 6 $cm^2$/(4 $Å^2$x($10^{-16}$ $cm^2$/$Å^2$) = 1,5x$10^{16}$ átomos, mientras que los que están en el interior del cubo son 1 cm3/(8 $Å^3$x($10^{-24}$ $cm^3$/$Å^3$) - 1,5x$10^{16}$ = 7,5x$10^{23}$ átomos, con lo que:_

(Átomos en el interior) /(átomos en la superficie) = 7,5x$10^{23}$ /1,2x$10^{16}$ = 50.000.000

Ahora supongamos que separamos el cubo en $10^7$ láminas de 1 nm (10 Å) de espesor y 1 $cm^2$ de cada lado, La Figura 13-2 es la imagen en corte de una lámina. Ahora: área específica = [$10^7$x(2 $cm^2$ + 4x$10^{-7}$ $cm^2$)](1 $cm^3$) = 2x$10^7$ $cm^{-1}$; átomos en la superficie = (2x$10^7$$cm^2$)/(4x$10^{-16}$ $cm^2$) = 5x$10^{22}$ y átomos en el interior = 7,5x$10^{23}$ – 5x$10^{22}$ = 7x$10^{23}$ con lo que (átomos en el interior)/(átomos en la superficie) = 14,

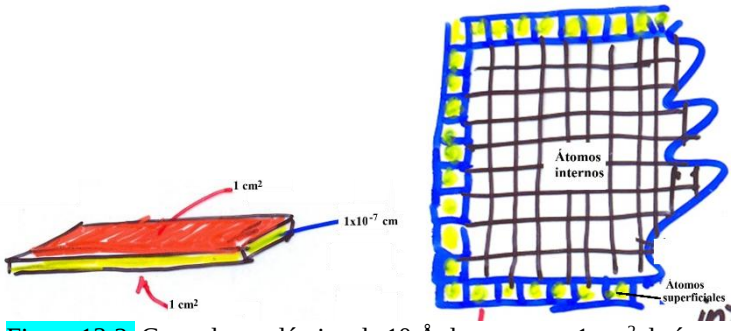



Figura 13-2: Corte de una lámina de 10 Å de espesor y 1 $cm^2$ de área.

Entonces, si los átomos o moléculas que están en la superficie tienen propiedades diferentes que las de los que están en el interior de la fase, al aumentar el área específica comenzarán a predominar las propiedades superficiales sobre aquéllas en masa. Notar que si el, espesor de las láminas es de 4 Å, todos los átomos están

en la superficie y ninguno en el interior. Esta situación se cumple en las membranas celulares, donde todas las moléculas de fosfolípido están en las superficies interna y externa.

## TENSION SUPERFICIAL

Una molécula que se encuentra en el seno de una fase homogénea sufre una fuerza de atracción en todas direcciones, ejercida por las moléculas que la rodean, de tal modo que la resultante de todas esas fuerzas es nula (V. **Figura 13-3, molécula a)**. En cambio, si la molécula está próxima a la superficie libre, las fuerzas atractivas en distintas direcciones son diferentes. Si, por ejemplo, la superficie es la separación entre una fase líquida y una gaseosa, la atracción de las moléculas gaseosas se puede despreciar. Así, la molécula b sufre una atracción menos intensa hacia la superficie, y la c sólo sufre fuerzas laterales y de atracción hacia el interior de la masa líquida, y por consiguiente ya no está en equilibrio, sino que tiene una tendencia a hundirse en el seno del líquido. Como resultado de este estado particular de las moléculas de la interfase, la superficie libre tiende a disminuír su extensión. Otro resultado de ésto es que la capa superficial es más densa que el resto del líquido, lo que hace que la zona superficial ofrezca una cierta resistencia, como si fuera una película (V. **Figura 13-4)**.

La existencia de las fuerzas que tienden a reducir la superficie libre de un líquido hace que dicha superficie esté sometida a un estado de tensión que es el mismo en cualquier punto de la superficie.

Por otro lado, la superficie de un líquido no es estática, sino que está permanentemente en turbulencia, por las moléculas que salen de la superficie y las que la abandonan para ir al interior.

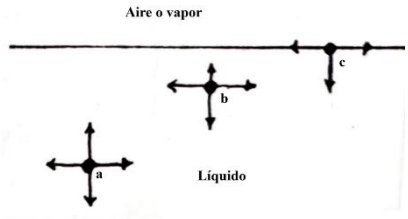



**Figura 13-3**: Fuerzas de atracción entre las moléculas en el seno y en la superficie de un líquido.

**Figura 3-4**: Variación de la densidad en la capa superficial de un líquido.

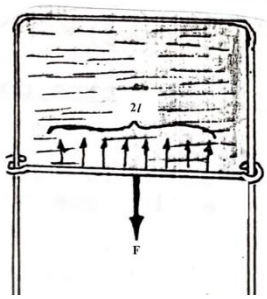



**Figura 13-5:** Pistón bidimensional. (aparato de Dupré)

Si se usa el aparato de alambre de la **Figura13-5**, en el cual se coloca una película de líquido, la fuerza F necesaria para contrarrestar la tendencia de la superficie líquida a disminuir será proporcional a la longitud *l* del émbolo. Como hay dos superficies (una a cada lado), será entonces proporcional a 2*l*, es decir:

$$F = 2\sigma l \qquad (13\text{-}1)$$

donde la constante de proporcionalidad σ (también notada γ) se denomina ***"tensión superficial"*** y es la fuerza que ejerce un émbolo de longitud unitaria. Se mide en Newton/m (N/m), aunque en la mayoría de los líquidos esta unidad es excesivamente grande y entonces se mide en mN/m. En la notación cgs, en dinas/cm = ergios/cm$^2$ = mN/m).

La tensión superficial se puede interpretar como energía por unidad de superficie. En efecto:

$$d'w = F.dx = 2\sigma l dx = \sigma dA \qquad (13\text{-}2)$$

es el trabajo necesario para aumentar en dA = 2*l*dx el área de la película moviendo el émbolo hacia abajo una distancia dx, entonces:

$$\frac{d'w}{dA} = \sigma \qquad (13\text{-}3)$$

por lo que σ puede expresarse también en $J/m^2$. Obsérvese que como el trabajo se ha realizado sin variación de volumen, también es igual al cambio de energía libre de Gibbs por unidad de área.

La tendencia de las gotas a tomar forma esférica en ausencia de gravedad se debe a que la forma esférica es la que tiene menor relación área/volumen, y consecuentemente tiene menor energía superficial. Por ejemplo, un cubo de 1 $cm^3$ tiene un área de 6 $cm^2$, y una esfera del mismo volumen, un área de 4,84 $cm^2$.

La tensión superficial tiende a disminuir al aumentar la temperatura según la ***ecuación de Mac Leod:***

$$\sigma = C(\delta_{líq} - \delta_{vap})^4 \qquad (13\text{-}4)$$

## TENSIÓN SUPERFICIAL ENTRE DOS FASES LÍQUIDAS

Según ***Antónoff***, la tensión interfasial entre dos fases líquidas es igual a la diferencia de tensiones superficiales con respecto al aire, lo que se cumple bastante bien, según se ve en la Tabla 13-I.

Tabla 13-I
Verificación de la regla de Antónoff (tensiones en mN/m)

| fase A | Fase B | $\sigma_A$ | $\sigma_B$ | $\Delta\sigma$ | Tensión interfasial medida |
|---|---|---|---|---|---|
| agua | benceno | 60,0 | 28,2 | 31,8 | 32,6 |
| agua | cloroformo | 54,0 | 26,6 | 27,4 | 27,7 |
| agua | éter etílico | 26,7 | 17,3 | 9,4 | 9,12 |

Debe tenerse en cuenta que una vez establecido el equilibrio, cada una de las dos fases será en realidad una solución saturada, por lo que las tensiones superficiales respectivas son diferentes de los componentes puros.

## ÁNGULO DE CONTACTO

Cuando un líquido (l) se coloca sobre un sólido (s) en un medio gaseoso (g), se establece un equilibrio, presentándose entre la superficie del sólido y la tangente a la superficie del líquido en el punto de contacto, un ángulo θ medido en el líquido, denominado ***"ángulo de contacto"***. Este ángulo surge del equilibrio de tres fuerzas concurrentes al punto de contacto: la tensión superficial del sólido ($\sigma_{sg}$), que tiende a reducir la superficie de contacto entre el sólido y el gas, la tensión superficial del líquido ($\sigma_{lg}$) que tiende a reducir su superficie de contacto con el gas, y la tensión interfasial entre el sólido y el líquido ($\sigma_{sl}$) que tiende a reducir esta interfase. Puede verse que en el equilibrio:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg}.\cos\theta \qquad (13\text{-}5)$$

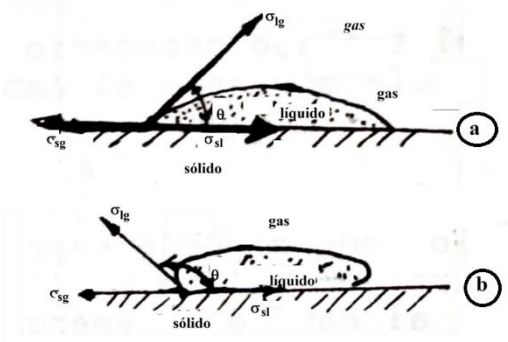



**Figura 13-6:** Ángulo de contacto. (a) Líquido que moja al sólido, (b), líquido que no moja al sólido.

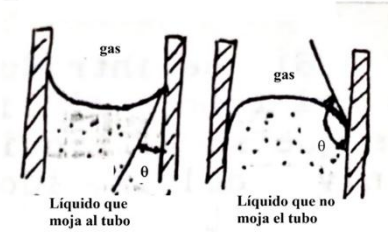



**Figura 13-7:** meniscos formados por líquidos que mojan o no mojan al material del tubo.

Si $\theta < 90°$, se dice que el líquido moja al sólido, y si es mayor que ese valor, no lo moja (**Figura 13-6).** Si la superficie mojada es la interior de un tubo, se forman meniscos como los de la **Figura 13-7**).

## TENSIÓN SUPERFICIAL Y FAGOCITOSIS

Los leucocitos poseen fermentos que les permiten digerir las células extrañas que ingieren en la fagocitosis. Otros microorganismos, como las amebas, ingieren sus alimentos en forma similar. La fagocitosis puede considerarse, desde el punto de vista fisicoquímico, como un fenómeno de superficie. Se puede ver, en la **Figura 13-6 13-8**, cómo se parece la ingestión de un filamento de alga por una ameba al comportamiento de una gota de cloroformo, situada bajo agua, a la que se toca con un filamento de lacre.

Figura 13-8: *Arcella vulgari*, que ha fagocitado un filamento de alga, y gota de cloroformo bajo agua, *"fagocitando"* un filamento de lacre.

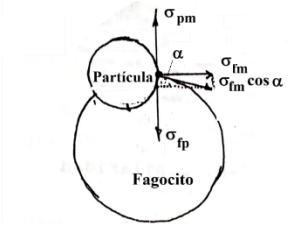



Figura 13-9: fagocitosis desde el punto de vista de la tensión superficial.

La tensión superficial entre el cloroformo y el lacre es menor que entre el lacre y el agua, por lo que el cloroformo rodea al lacre, separándolo del agua.

En la **Figura 13-9** se ve el estado inicial de una fagocitosis. En el punto de contacto hay tres fuerzas: la tensión interfasial entre la partícula y el medio que lo rodea, $\sigma_{pm}$, la tensión interfasial entre el fagocito y el medio, $\sigma_{fm}$, y la tensión interfasial entre el fagocito y la particula, $\sigma_{fp}$. Si

$$\sigma_{pm} > \sigma_{pf} + \sigma_{fm}.\cos \alpha \qquad (13\text{-}6)$$

habrá fagocitosis, extendiéndose el fagocito y envolviendo la partícula. Si es igual, hay equilibrio. De todos modos, hay otra serie de factores, como la viscosidad, carga eléctrica, etc., que tienen importancia en el proceso de la fagocitosis.

## ASCENSO CAPILAR

Si se introduce un capilar en un líquido que moja las paredes del tubo, el líquido ascenderá una determinada altura, mientras que, si el líquido no moja las paredes del capilar, descenderá, y el nivel del líquido en el tubo será menor que en la vasija (**Figura 13-10**). La fuerza que mantiene la diferencia de nivel es la tensión superficial. En efecto, en el caso del ascenso capilar, el líquido en contacto con las paredes del tubo se adsorbe (es decir, se "pega" a la superficie del capilar), y la superficie libre dentro del mismo es la del menisco superior (v. **Figura 13-11**). La fuerza debida a la tensión superficial, que tiende a elevar la columna líquida cuando ésta moja al vidrio, se aplica al borde superior y a lo largo del anillo de contacto de la columna líquida con el tubo. Si r es el radio del capilar, la longitud total del anillo es $2\pi r$, y la fuerza resultante hacia arriba será la componente vertical de la tensión superficial $\sigma$, que tiene la dirección del ángulo de contacto $\theta$, $\sigma.\cos \theta$, multiplicada por el perímetro, es decir, $2\pi r\sigma.\cos \theta$. Esta fuerza es equilibrada por el peso w de la columna que emerge sobre la superficie del resto de la masa líquida. Si la altura es *l* y la densidad del líquido $\delta$, el peso de dicha columna es $w = \pi r^2 l \delta$.

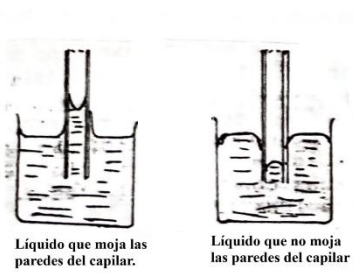



**Figura 14-10**: Capilaridad.

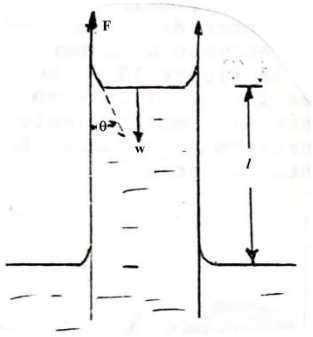



**Figura 14-11**: fuerzas en el fenómeno capilar.

En el equilibrio:

$$w = F \qquad (13\text{-}7)$$

es decir:

$$2\pi r\sigma\cos\theta = \pi r^2 l\delta g \qquad (13\text{-}8)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, con lo que:

$$\sigma = \frac{r\delta g l}{2\cos\theta} \qquad (13\text{-}9)$$

Algunos fenómenos relacionados con éste son los siguientes: en los tubos capilares mojados por el líquido, la tensión superficial tiene una acción fijadora sobre el líquido que llena el tubo, con lo que su tensión de vapor será menor que cuando está en masa. Esto hace que los vapores condensen sobre cuerpos porosos a temperaturas superiores a la de ebullición (fenómeno llamado ***"condensación capilar"***). Por esta misma razón, para secar cuerpos porosos es necesario calentarlos a temperaturas superiores a la de ebullición del líquido adsorbido.

En el caso de que el líquido no moje las paredes del capilar, puede verse que la tensión superficial va a tirar hacia abajo la superficie dentro del mismo, causando un descenso del nivel interno con respecto al que existe fuera del tubo.

## INFLUENCIA DEL RADIO DE CURVATURA SOBRE LA PRESIÓN DE VAPOR

La presión de vapor ejercida sobre un menisco cóncavo en la dirección de la fase vapor es menor que la ejercida sobre una superficie plana del líquido, y la ejercida sobre un menisco convexo hacia la fase vapor es mayor. El efecto es pequeño, salvo que el radio de curvatura sea pequeño. Por consiguiente, en un ambiente cerrado, las gotas pequeñas se evaporarán y el vapor se condensará en las gotas más grandes.

La explicación de este fenómeno se debe a ***Lord Kelvin***. El crecimiento de una pequeña gota por condensación de vapor implica un incremento de área de la superficie y consecuentemente un aumento de la energía libre superficial. Cuando el radio aumenta de r a (r + dr), el área de la gota aumenta de $4\pi r^2$ a $4\pi(r + dr)^2$:

$$dA = 4\pi[r^2 + 2rdr + (dr)^2 - r^2] = 8\pi rdr \qquad (13\text{-}10)$$

debido a que $(dr)^2$ es un infinitésimo de orden superior a dr, y por consiguiente puede despreciarse. El aumento de energía libre superficial será:

$$dG = \sigma dA = 8\pi\sigma rdr \qquad (13\text{-}11)$$

La variación de energia libre de Gibbs para el cambio de dn moles de líquido desde la superficie plana de líquido con presión de vapor $P_o$ hasta una gota de presión de vapor P es:

$$dG = dn.RT\ Ln\ (P/P_o) \qquad (13\text{-}12)$$

y puesto que ambos cambios de energía libre deben ser iguales:

$$dG = dn.RT\ Ln\ (P/P_o) = 8\pi\sigma r dr \qquad (13\text{-}13)$$

El aumento de volumen de la gota puede expresarse en dos formas:

$$\frac{M}{\delta} dn = 4\pi r^2 dr \qquad (13\text{-}14)$$

donde $\delta$ es la densidad del líquido cuya masa molar es M. Dividiendo miembro a miembro la 13-13 por la 13-14 y reordenando se tiene:

$$Ln\ (P/P_o) = \frac{2M\sigma}{RTr\delta} \qquad (13\text{-}15)$$

El efecto no es muy grande, salvo que las gotas tengan un radio muy pequeño, pero puede ser de gran importancia en la explicación de diversos fenómenos. Por ejemplo, esto explica que sea tan fácil la formación de vapores sobresaturados: al principio de la condensación deben formarse gotitas muy pequeñas que tienden a evaporarse porque la presión exterior es menor que la de las gotas. El sistema se hace más inestable cuando se aumenta la presión de los vapores o cuando hay presente polvo o iones que sirvan de núcleos de condensación.

Es necesario hacer consideraciones parecidas cuando se tratan otros procesos, como la formación de burbujas de vapor en un líquido o la formación de precipitados. Se puede demostrar análogamente que la presión de vapor (y consecuentemente la energía libre) de partículas pequeñas de un sólido es mayor que la de cristales grandes de la misma sustancia, lo que permite deducir que una sustancia finamente pulverizada funde a una temperatura inferior que la de la misma sustancia en trozos grandes, siempre que se forme un líquido continuo. Además, la energía libre de cristales pequeños es mayor que la de los grandes, por lo que, puestos en digestión en la solución madre, los cristales chicos tenderán a disolverse cediendo sus moléculas a los grandes, que crecerán (fenómeno llamado ***"destilación isotérmica" o "maduración de Ostwald"***). En alimentos congelados, esto significa que el crecimiento de los cristales de hielo grandes a costa de los pequeños eventualmente romperá las paredes de las células.

Como el radio r se mide dentro del líquido, cuando se forma una burbuja r es negativo y $P < P_o$. en consecuencia, en ausencia de centros de nucleación, el líquido puede sobrecalentarse sin hervir, hasta que una perturbación lo saca del estado metaestable.

## ENERGÍA DE SUPERFICIE

Si los efectos de la superficie son importantes en un sistema, la diferencial de energía libre de Gibbs del sistema incluirá un término adicional, $\sigma dA$. Como

$$H = G - T(\partial G/\partial T)_P \qquad (13\text{-}16)$$

el exceso de la entalpía de la superficie por unidad de área es:

$$h = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_P \qquad (13\text{-}17)$$

Para agua a 20 °C, $\sigma = 7{,}275 \times 10^{-2}$ J/m$^2$, $(\delta\sigma/\delta T)_P = -1{,}48 \times 10^{-4}$ J/m$^2$.K de modo que la entalpía de superficie es de 116,2 mJ/m$^2$. Este descenso de entalpía se asocia con la destrucción de 1 m$^2$ de superficie líquida. La determinación del calor desprendido cuando se destruye una superficie líquida constituye la base de un método que puede usarse para determinar el área de un sólido cristalino finamente dividido. Se suspende el sólido en vapor saturado del líquido hasta que se cubre de una fina película de líquido adsorbido (se dice que una sustancia se adsorbe cuando sus moléculas se concentran sobre una superficie). En el estado de equilibrio, es decir, cuando las presiones de vapor del líquido adsorbido y del líquido total son las mismas, la energía libre superficial del líquido adsorbido es igual a la del líquido en masa. A continuación, se dejan caer los cristales dentro del líquido, y el área muy grande de líquido adsorbido se destruye, desprendiéndose calor, que se determina calorimétricamente.

Notar que ***h es la entalpía por unidad de área y por mol, en exceso del que tendría un mol de la misma sustancia en el interior del líquido.*** Notar también que el exceso de entropía, por mol y unidad de área, de las moléculas de la superficie con respecto a las del interior, es:

$$\eta = -\partial\sigma/\partial T \qquad (13\text{-}18)$$

## ADSORCION

La diferencia entre ***adsorción y absorción*** no es siempre muy clara, de modo que tiende a usarse la expresión general ***sorción***. Sin embargo, en este capítulo se considerarán esencialmente efectos superficiales a los cuales la palabra adsorción se puede aplicar sin temor.

La palabra ***adsorción*** se refiere a la adherencia de una sustancia (llamada ***"adsorbato"***) a la superficie de otra llamada ***"adsorbente"***, incluyendo las superficies internas de los poros.

La palabra ***absorción*** se refiere a la inclusión del absorbato en la estructura del absorbente.

## TENSIÓN SUPERFICIAL DE SOLUCIONES. ADSORCIÓN EN SUPERFICIES LÍQUIDAS

Si se mezclan dos líquidos de tensiones superficiales no muy distintas, la tensión superficial de la mezcla será una función aproximadamente lineal de la concentración.

Cuando se preparan soluciones, los solutos pueden tener afinidad por la superficie, en cuyo caso se acumulan en ella y disminuyen la tensión superficial de la solución con respecto a la que tenía el solvente puro. Este tipo de solutos se denomina ***"capilarmente activo"***.

Otros solutos tienen la tendencia a alejarse de la superficie, produciendo un pequeño aumento de la tensión superficial de la solución con respecto al solvente puro. Se denominan ***"capilarmente inactivos"***.

En el caso de una interfase acuosa solución/aire, las bases de bajo peso molecular, los electrólitos inorgánicos y algunas sales de ácidos orgánicos y algunos no electrólitos como el azúcar y la glicerina son capilarmente inactivos.

Los ácidos orgánicos, los alcoholes, los ésteres capilarmente, los éteres, las aminas, las cetonas, etc. son activas. Son particularmente activos los jabones y detergentes sintéticos, que pueden bajar muchísimo la tensión superficial e interfasial de las soluciones acuosas (v. **Figura 13-12**). Su efectividad para el lavado es debida a la formación de películas superficiales sobre las partículas de suciedad. Estas sustancias tienden a concentrarse en la superficie.

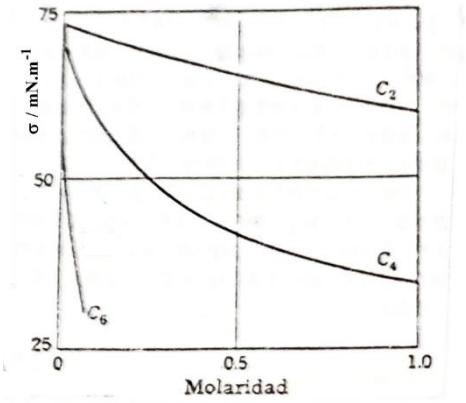



**Figura 13-12**: Influencia de la concentración sobre la tensión superficial de las soluciones acuosas de los ácidos grasos, incluyendo el acético ($C_2$), butírico ($C_4$) y hexanoico ($C_6$).

W. Gibbs obtuvo una ecuación que relaciona el cambio de la tensión superficial con la adsorción sobre la superficie. La energía libre molar parcial del soluto está dada por:

$$dG_B = d\mu_B = \bar{v}_B dP - \bar{s}_B.dT + RT\, d(\text{Ln } a_B) \qquad (13\text{-}19)$$

donde $a_B = x_B.\gamma_B$.

Si la superficie A sufre un aumento de área dA a presión y temperatura constantes (dP = dT = 0), el aumento de energía libre debido a la tensión superficial es:

$$dG_\sigma = \sigma.dA \qquad (13\text{-}20)$$

Si el aumento de tensión superficial es $\partial\sigma$ cuando se aumenta la actividad del soluto en $\partial a_B$, la ecuación 13-19 debe escribirse, una vez llegado al equilibrio:

$$d\mu_B = \underbrace{\bar{v}_B dP}_{=0} - \underbrace{\bar{s}_B dT}_{=0} + RT\, d(\text{Ln } A_B) + (\partial\sigma/\partial a_B)dA = 0 \quad (13\text{-}21)$$

de donde:

$$\frac{d(\text{Ln } a_B)}{dA} = -\frac{d\sigma}{RTda_B} \quad (13\text{-}22)$$

como $d(\text{Ln } a_B) = da_B/a_B$, entonces:

$$\frac{da_B}{dA} = -\frac{a_B}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{da_B} \quad (13\text{-}23)$$

y llamando exceso superficial $\Gamma$ (gamma mayúscula) a $da_B/dA$, que ***es el aumento de actividad del soluto por unidad de superficie, comparado con la que tendría en igual volumen en el interior de la solución (o sea, es el exceso de actividad del soluto en la superficie comparado con la que tiene en el interior de la solución)***, se tiene la ***ecuación de adsorción de Gibbs***:

$$\Gamma = -\frac{a_B}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{da_B} = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{d(\text{Ln } a_B)} \quad (13\text{-}24)$$

que indica que si la actividad (y por extensión la concentración) del soluto en la superficie es mayor que en el seno de la solución (es decir, si hay adsorción positiva del soluto en la superficie), entonces la tensión superficial de la solución será menor que la del solvente puro. Si el soluto tiende a escaparse de la superficie (adsorción negativa), la tensión superficial aumentará con respecto a la del solvente puro.

## ANFIFILOS O SURFACTANTES

Las moléculas anfifílicas[29] poseen grupos polares (hidrofílicos) y grupos no polares o hidrofóbicos. Suele decirse que las moléculas de este tipo exhiben un comportamiento "esquizofrénico": una parte de ellas necesita estar en contacto con agua, mientras otra parte necesita evitar ese contacto. Esta difilia puede satisfacerse migrando a las superficies y sacando del contacto con el agua los grupos no polares. En consecuencia, disminuye la tensión superficial. Este efecto depende de la naturaleza de la molécula de soluto. Por ejemplo, aunque una solución 0,01 M de ácido caproico [hexanoico, $CH_3$-$(CH_2)_4$-COOH] abate la tensión superficial aproximadamente 15 $mNm^{-1}$, se observa una disminución de la tensión superficial del orden de 25 $mNm^{-1}$ en una solución de ácido cáprico [decanoico, $CH_3$-$(CH_2)_8$-COOH] 0,0005 M. Toda sustancia que causa una reducción de la tensión superficial de esta manera recibe el nombre de surfactante (castellanización del apócope inglés *surfactants* = *surface active agents*). Entre los surfactantes más efectivos se encuentran los jabones (sales de ácidos grasos de cadena larga) y las proteínas desnaturalizadas.

La acción de los surfactantes también desempeña una función importante en el proceso de la respiración. Con mucho, la superficie más extensa del cuerpo humano en contacto con sus alrededores es la superficie húmeda interna de los pulmones. Para realizar el intercambio activo de bióxido de carbono y oxígeno entre la sangre circulante y la atmósfera, un adulto promedio requiere un área de superficie pulmonar aproximadamente igual a la de un campo de tenis. Dicha área está comprendida dentro del volumen relativamente pequeño del tórax en forma de compartimiento de los pulmones en cientos de millones de espacios diminutos de aire o sacos llamados *alveolos*. Los alveolos tienen un radio promedio de aproximadamente 0,005 cm; están comunicados por canales confluentes a través del árbol bronquial y la tráquea a la atmósfera **(Fig. 13-13)**.

Durante la inhalación normal, la presión en los alveolos es aproximadamente de 400 Pa por debajo de la presión atmosférica, o se dice que tienen una presión "manométrica" (o efectiva) de -400 Pa, lo cual permite que el aire fluya hacia el interior de ellos a través de los tubos bronquiales. [La presión manométrica es la diferencia entre la presión absoluta de un fluido (gas o líquido) y la presión atmosférica. Por ejemplo, cuando se mide la presión de un neumático, el valor no corresponde a la presión del aire del interior del neumático sino en exceso sobre la presión atmosférica. Lo mismo se aplica a la presión sanguínea]. Los alvéolos están cubiertos con el líquido del tejido mucoso que normalmente tiene una tensión superficial de 50 mN/m. Durante la inhalación, el radio de los alveolos se expande por un factor aproximadamente de 2; la diferencia de presión que se necesita para inflar un alveolo está dada por la ecuación:

[29] Lit. que tienen dos amores.

$P_i - P_e = 2\sigma/r$

donde $P_i$ y $P_e$ son las presiones manométricas interna y externa de los alveolos, $\sigma$ la tensión superficial del líquido mucoso y r el radio de los alveolos. Para que se efectúe dicha expansión, la diferencia de presión debe ser por lo menos de 2000 Pa..

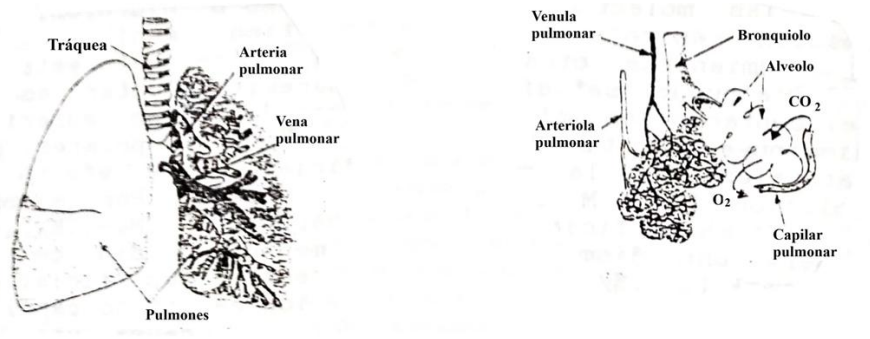



**Fig. 13-13.-** Relaciones entre las vías respiratorias y los vasos sanguineos. Los alvéolos son los espacios de aire de los pulmones a través de los cuales entra oxígeno a la sangre y sale bióxido de carbono. Un alvéolo promedio se expande y se contrae alrededor de 15.000 veces al día durante la respiración.

La cantidad $P_e$ es la presión del espacio que existe entre los pulmones y la cavidad pleural que los alberga. Sin embargo, como esta presión sólo es de - 533 Pa (o 100.767 Pa en valor absoluto), se tiene

$P_i - P_e = (-400\ Pa)-(-\ 533\ Pa) = 133\ Pa$

que es únicamente 1/15 de la presión que se requiere para la expansión de un alveolo. Para superar esta dificultad, las células alveolares secretan un tipo especial de surfactante (un complejo fosfolipoproteico), el cual reduce en forma eficiente la tensión superficial. De esta manera, el alveolo puede expandirse sin dificultad en el curso de más o menos las 15.000 respiraciones que tienen lugar en los pulmones de un adulto cada día. Un ejemplo interesante de lo que ocurre cuando hay una cantidad insuficiente de surfactante queda demostrado por la enfermedad que se conoce con el nombre de "síndrome de angustia respiratoria de los recién nacidos". Dicha enfermedad suele presentarse en infantes prematuros en quienes todavía no funcionan eficientemente las células que sintetizan el surfactante. En este caso se puede tratar al bebé haciéndole inhalar un aerosol de solución de un surfactantye apropiado. Aún en un bebé normal los alvéolos están plegados en forma tal en el nacimiento que se requiere una diferencia de presión del orden de 2670 a 4000 Pa para que puedan expandirse la primera vez. Por tanto, en la primera respiración de la vida se necesita hacer un esfuerzo extraordinario para superar la tensión superficial en los alveolos. Es la razón por la cual se lo hace llorar inmediatamente después del parto.

La actividad superficial que se estudió con anterioridad también tiene que ver con la conservación del agua. Cuando la superficie del agua se cubre con una película delgada de cierto material se reduce la velocidad de evaporación en las represas acuíferas. Se ha observado que el alcohol cetílico [hexadecanoico, $CH_3$-$(CH_2)_{14}$-$CH_2OH$] es particularmente adecuado para este fin. Esta sustancia es un sólido insoluble en agua. Sin embargo, tiene una solubilidad superficial en el sentido de que sus moléculas flotan sobre el agua formando una película delgada que se expande para cubrir la superficie. Si el clima u otras situaciones causan la ruptura de la película, ésta puede regenerarse con facilidad. Sólo 30 g del material resultan suficientes para cubrir aproximadamente 10.000 $m^2$ (1 ha) de superficie de agua.

## TENSION INTERFASIAL Y EMULSIONES

La interfase entre dos líquidos inmiscibles mutuamente saturados tiende a contraerse a causa de la tensión interfasial. En interfases entre sustancias mutuamente inmiscibles la tensión interfasial es igual a la diferencia entre las tensiones superficiales de ambas fases (***Regla de Antónov***):

$$\sigma_{AB} = |\ \sigma_A - \sigma_B\ | \qquad (13\text{-}25)$$

Una emulsión es un sistema de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se dispersa a través del otro en pequeñas gotas. Las propiedades de las emulsiones están influenciadas por los efectos que tienen sobre la tensión intrerfasial las impurezas y otras sustancias adicionadas. Para poder formar emulsiones estables, es necesario generalmente añadir una pequeña cantidad de un agente emulsionante, como jabón, sales biliares, etc.

Esta adición reduce la tensión interfasial y obviamente, reduce el trabajo necesario para aumentar el área interfasial, por lo que es más fácil dispersar un líquido en otro, si uno de ellos está dividido en pequeñas gotas. Por ejemplo, la tensión interfasial del sistema benceno/agua, que es de 35 mN/m, puede reducirse hasta 2 mN/m si se agrega oleato de sodio.

Los agentes emulsificantes no son solamente los jabones y detergentes que disminuyen la tensión interfasial, sino también la gelatina, la albúmina, la goma arábiga y otros coloides liofílicos que tienden a formar recubrimientos protectores alrededor de las gotas y evitar la coalescencia o fusión de las mismas.

Las emulsiones son de dos tipos (**Figura 13-14**): de aceite[30] en agua (indicada universalmente con O/W: *oil in water*), cuando las gotitas son de aceite y el agua es el medio continuo, y las de agua en aceite (W/O: *water in oil*). Al líquido que forma las gotas se llama fase dispersa, y al líquido externo en el que se dispersan las gotas se llama fase continua o medio de dispersión.

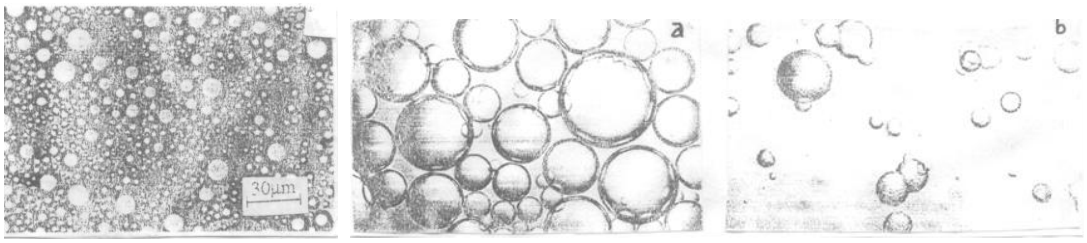



**Figura 13-14.**- Izquierda: Microfotografía de una emulsión directa (O/W) de xileno en agua, estabilizada con 0,45 % de Tween 40 en la fase acuosa. Derecha: Microfotografías de emulsiones W/O. a) agua en dodecano, b) agua en aceite de girasol. Notar que las gotículas de agua permanecen separadas en decano, mientras que se atraen en aceite de girasol (monolinoleato de glicerol)

La leche es una emulsión O/W, en que los glóbulos de grasa están estabilizados por proteínas. Muchos productos farmacéuticos y alimenticios son emulsiones.

Que la emulsión formada sea de agua en aceite o de aceite en agua depende de (1) la relación entre los volúmenes de agua y de aceite, (2) del agente emulsionante que se use y (3) del orden de agregado de los componentes. Las emulsiones de aceite en agua se estabilizan con detergentes solubles preferentemente en agua, como los jabones de sodio, mientras que las emulsiones de agua en aceite se estabilizan con detergentes solubles preferentemente en aceite, como los jabones de calcio o magnesio. Es decir, la fase continua tiende a ser aquélla en la cual es más soluble el emulsificante. Modificando la solubilidad del emulsificante, se puede producir la ***inversión*** de la emulsión, por ejemplo, transformar una emulsión de agua en aceite en una de aceite en agua.

La ***destrucción*** o ***ruptura*** de la emulsión es la separación en dos capas.

En algunos casos las emulsiones son perjudiciales, como por ejemplo las emulsiones de petróleo-agua obtenidas en los pozos petroleros. En este caso es importante romperlas, es decir, separar los componentes en capas. Si la estabilización se hace por repulsiones electrostáticas, el agregado de electrólitos puede facilitar la ruptura. También pueden romperse midificando la relación agua-aceite, o por agitación mecánica, como la fabricación de la manteca.

## PELÍCULAS DE LÍQUIDOS SOBRE LÍQUIDOS.

Las películas más interesantes y más fáciles de estudiar son las que se forman cuando se consigue que una pequeña cantidad de una sustancia superficialmente activa, como por ejemplo el ácido esteárico (octadecanoico):

$CH_3$-$(CH_2)_{16}$-COOH

se extiende sobre la superficie del agua. Estas moléculas son adecuadas, porque el grupo ácido que es hidrofílico hace que la sustancia se extienda sobre la superficie del agua, ya que la larga cadena de hidrocarburo impide que el ácido sea una sustancia hidrosoluble. Se puede demostrar que estas películas forman una capa monomolecular[31] sobre la superficie del agua.

[30] Aquí aceite no significa lo que en química se define específicamente como aceite, sino que se refiere en general a un líquido no acuoso, p. ej., hidrocarburos, petróleo, benceno, etc.
[31] Es decir, de espesor de una molécula.

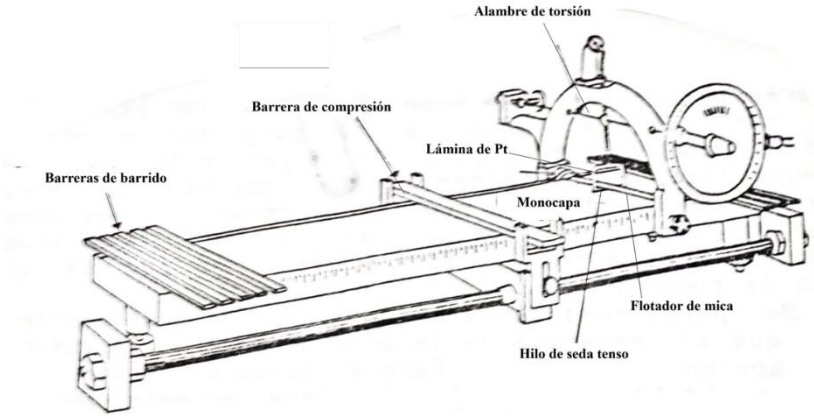



**Figura 13-15**. Esquema de la balanza superficial de Langmuir.

El estudio se puede hacer en una balanza superficial (**Figura 13-15**) diseñada por I. Langmuir.

La cubeta se llena de agua y se añade una cantidad conocida de la sustancia superficialmente activa. La barrera móvil de barrido se empuja hacia el flotador y los valores de la fuerza que se ejerce sobre el mismo se leen en una balanza de torsión muy sensible. Es costumbre representar los resultados como fuerza por unidad de longitud de la barrera fija o flotador, en mN/m, en función de la superficie por molécula de sustancia adsorbida a la superficie, es decir, el área entre la barrera fija y la móvil, dividida el número de moléculas de adsorbato. En la actualidad hay balanzas de Langmuir totalmente automatizadas que proporcionan la información informatizada.

Los resultados obtenidos para ácido esteárico, que son muy característicos, se muestran en la **Figura 13-16**.

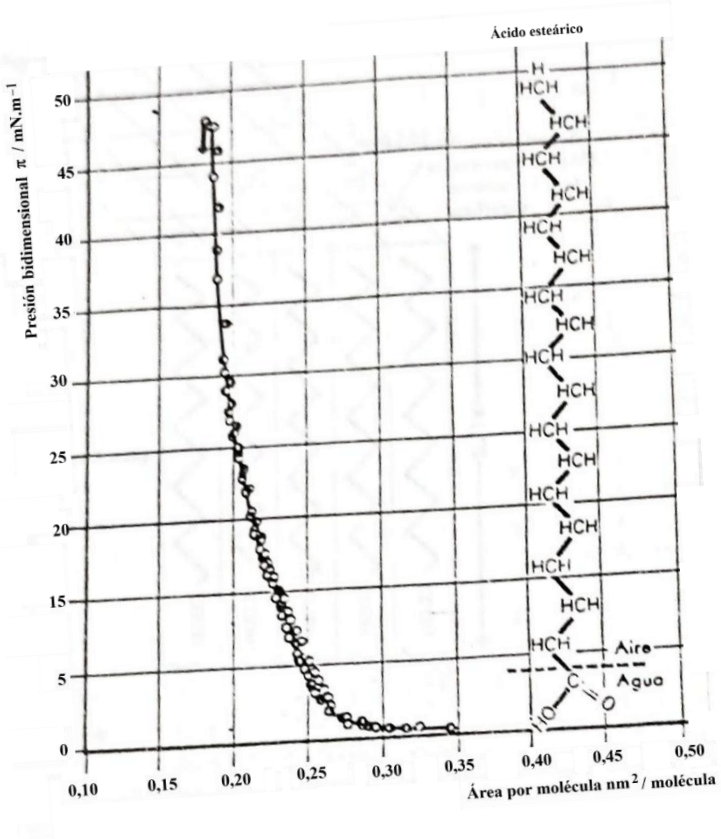



**Figura 13-16:** Isoterma de presión superficial para ácido esteárico sobre agua, y orientación de las moléculas en la superficie, cuando la monocapa está a su máxima compacidad.

La curva presenta al principio una pendiente muy pequeña, porque la pequeña fuerza que ejerce la

película, al disminuir la superficie, indica que la superficie limitada por las barreras fija y móvil no está cubierta totalmente por las moléculas. Las primeras reducciones de superficie, que son las que corresponden a esta parte de la curva, sirven para que la película se forme cubriendo toda el área libre, y a partir de aquí, la disminución de superficie es a expensas de comprimir la película sobre sí misma, y para ello, se requiere incrementar considerablemente la fuerza de compresión. Por último, la película se ondula y pliega (colapsa) y entonces el área puede reducirse sin incrementar la fuerza de compresión.

Se puede realizar ahora un cálculo, que confirma la hipótesis de que el arranque de la zona abrupta de la curva corresponde a una capa monomolecular. Para el ácido esteárico, de acuerdo con la **Figura 13-16**, esta película tiene en este punto, un área de 0,205 $nm^2$/molécula. Este valor se verá que es aproximadamente, la sección transversal de una molécula de ácido esteárico.

Supóngase que la película está formada por moléculas colocadas como se ve en la **Figura 13-17**.

El volumen ocupado por un número de moléculas de ácido esteárico igual al de Avogadro puede considerarse que es el mismo que el de un mol de ácido esteárico líquido ($\delta$ = 0,85 $g/cm^2$), es decir:

$$\text{volumen de } N_A \text{ moléculas} = \frac{M}{\delta} = \frac{284}{0,85} = 330\ cm^3$$

y

$$\text{volumen por molécula} = \frac{M}{N_A \delta} = 0,55\ nm^3$$

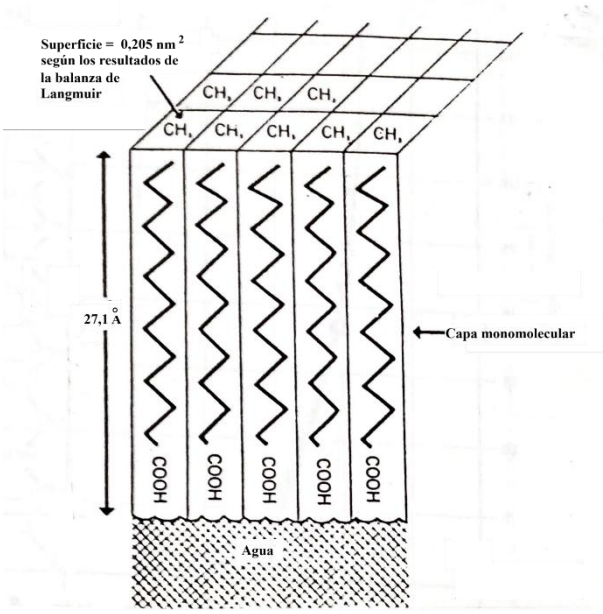



**Figura 13-17**: Capa monomolecular de ácido esteárico sobre agua.

De datos de rayos X de cristales se sabe que la longitud de una cadena de átomos de carbono en zig-zag es de 0,125 nm por cada grupo metileno, de modo que la longitud de la cadena del ácido esteárico es de 17x0,125 = 2,1 nm, y entonces la sección transversal debe ser de $V/l$ = 0,55/2,1 = 0,26 $nm^2$, en satisfactoria concordancia con el valor de 0,205 $nm^2$ hallado con la balanza superficial, y permite suponer que efectivamente, la capa obtenida es monomolecular al comenzar la parte escarpada de la curva. La diferencia se debe a que en realidad la monocapa de ácido esteárico es sólida, de donde la distancia entre las cadenas hidrocarbonadas es menor que en el estado líquido, donde están desordenadas y en movimiento mutuo. En monocapas líquidas, el área por molécula adosrbida es del orden de 0,26 $nm^2$.

La naturaleza de esas capas superficiales se ha comprobado elegantemente mediante microfotografías electrónicas. La superficie se sombreó para que se aprecien en el microscopio electrónico, revistiéndolas de una capa muy delgada de óxido de cromo en polvo, lanzado en forma de haz dirigido, formando un ángulo determinado con la superficie. El polvo cubre toda la superficie excepto detrás de donde existe un obstáculo que se levante sobre dicha superficie, que puede ser la propia capa, formando una sombra. Si se conoce el ángulo con el que se hace el sombreado, la longitud de cualquier sombra debe servir para calcular la altura del obstáculo que la produce. De esta forma, se ha interpretado el resultado para la capa colapsada de la **Figura 13-18**, esto es, aquélla que ya está plegada por haber rebasado la presión máxima de compresión, suponiendo que la película forma zonas de doble espesor y las moléculas del ácido graso se han colocado así

encima de la película superficial monomolecular.

En la actualidad se puede obtener la misma información con microscopia de ángulo Brewster durante el proceso de compresión sin alterar la monocapa.

Muchas propiedades de estas películas aparecerán más tarde en el estudio de la adsorción de gases sobre sólidos. El concepto de capa monomolecular tiene enorme importancia, aunque la transición a capas múltiples, cuando se estudia la adsorción de gases sobre sólidos, es mucho más fácil de detectar. También se definirá de forma análoga el área superficial del adsorbente, si bien rara vez se podrá establecer este concepto con la precisión que es posible en los sistemas con capas monomoleculares sobre líquidos. Parte de esta dificultad procede de la no homogeneidad de la superficie, lo que puede anticiparse como característica de los adsorbentes sólidos.

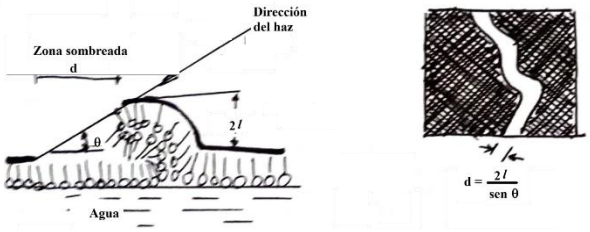



**Figura 13-18**: procedimiento de sombreado de una monocapa colapsada y su interpretación en una microfotografía electrónica.

## PRESIÓN SOBRE LA SUPERFICIE

Si el adsorbato es poco soluble y se concentra en la superficie, se puede medir directamente la disminución de la tensión superficial mediante el método de la balanza de Langmuir. En el lado de agua limpia de la barrera flotante, la fuerza que tiende a reducir la superficie del agua limpia es de $\sigma_o$ mN/m. Del lado del agua con sustancia adsorbida, la tensión superficial que tira hacia la reducción de dicha área es de $\sigma$ mN/m. La medida de la presión superficial $\pi$ sobre la barrera flotante, ejercida por la sustancia adsorbida, es:

$$\pi = \sigma_o - \sigma \qquad (13\text{-}26)$$

La presión bidimensional se puede interpretar desde el punto de vista cinético-molecular como un bombardeo en dos dimensiones de las moléculas del material adsorbido sobre la longitud de la barrera, del lado de la superficie cubierta, análogo al bombardeo en tres dimensiones de moléculas de un gas sobre la superficie de una pared del recipiente. Sin embargo, esta interpretación no es conceptualmente correcta. La verdadera interpretación de $\pi$ es como una presión osmótica. La solución tiene en la superficie una concentración mayor que en el interior (por eso su tensión superficial es menor que la del solvente puro, según la ecuación de Gibbs). Es decir, $\Gamma > 0 \rightarrow C_{superficie} > C_{interior}$. Esto implica que la presión osmótica en la superficie $\Pi_{superficie} > \Pi_{interior}$, y la superficie tiende a succionar solvente del interior para compensar esta diferencia. Es decir, extraer moléculas de solvente del interior para aumentar la superficie ahora costará menos energía, ya que el proceso está ayudado por este exceso de presión osmótica. Eso se traduce en una reducción de la tensión superficial, que es el trabajo que debemos hacer para aumentar la superficie.

## TIPOS DE CAPAS ADSORBIDAS

Pueden describirse a las capas superficiales mediante una ecuación de estado bidimensional. Los ácidos grasos de peso molecular bajo forman películas que se comportan como ***gases bidimensionales***, es decir, la película ocupa cualquier área disponible, y la presión es inversamente proporcional al área. (v. **Figura 13-19**). A presiones reducidas la presión superficial $\pi$ y el área por molécula $a$ están relacionadas con:

$$\pi a = k_B T \qquad (13\text{-}27)$$

en donde $k_B$ es la constante de Boltzmann. Esta ecuación es formalmente igual a la ecuación de los gases ideales en tres dimensiones, $Pv = RT$, por lo que por analogía se dice que las capas adsorbidas que siguen esta ley son capas gaseosas ideales bidimensionales. La analogía puede ir más allá. Hay películas gaseosas que no siguen la ecuación (13-27), pero si un análogo bidimensional de la ecuación de van der Waals:

$$(\pi + a/a^2)(a-a_0) = k_B T \qquad (13\text{-}28)$$

donde a representa la influencia de las fuerzas bidimensionales de atracción entre las moléculas adosrbidas, y $a_0$ es el equivalente al covolumen, el ***co-área*** por molécula.

En algunos casos, el comportamiento de las capas monomoleculares se asemeja a la de los gases en la región bifásica, puesto que la presión de la película es independiente del área al pasar de cierta presión correspondiente a la tensión de vapor de un ***líquido bidimensional***. Se produce entonces un cambio de fase bidimensional: una monocapa gaseosa se condensa en una monocapa líquida (V. **Figura 13-19**).

Las monocapas líquidas pueden ser como los líquidos tridimensionales, pero también hay un tipo de monocapa bidimensional que no tiene un análogo tridimensional: el ***líquido expandido***. Una extrapolación a $\pi = 0$ de la curva cuando comienza la condensación lleva en cada caso a un valor de $a_0$ diferente para cada uno de esos estados (ver **Figura 13-19**).

En una capa monomolecular de ácido esteárico no se observa ninguna presión apreciable hasta que se restringe el área que ocupa la película; se eleva entonces la presión superficial rápidamente y si se sigue limitando el área se rompe la película. Es por esto que las películas de ácido esteárico se comportan como ***sólidos bidimensionales***. Cuando la capa no está cubriendo la superficie, forma islotes, como un sólido fraccionado en trozos. Algunas monocapas funcionan como líquidos bidimensionales.

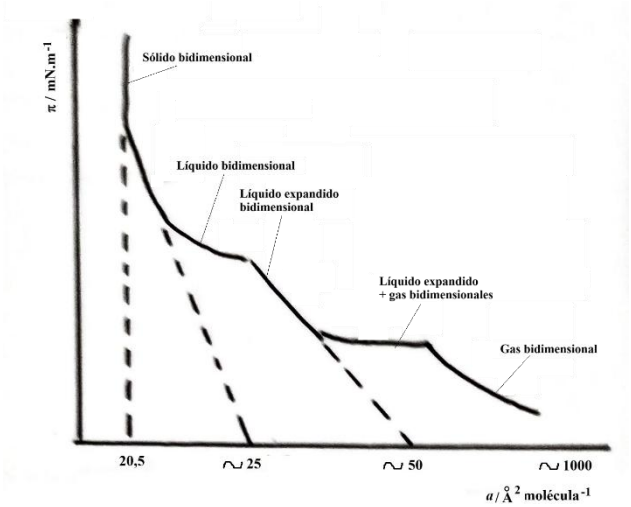



**Figura 13-19**: Isotermas de adsorción de diversos estados bidimensionales: gas bidimensional ideal → sustancia que condensa en un líquido expandido bidimensional → luego en un líquido bidimensional → sólido bidimensional. El eje de abscisas no está en escala.

## ADSORCION DE GASES EN SOLIDOS

Un tipo de adsorción sumamente importante por sus múltiples aplicaciones es el de gases sobre sólidos.

## CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS

La mayor parte de los casos de adsorción de gases sobre sólidos se reducen a dos tipos principales, según la naturaleza de las fuerzas que fijan a las moléculas del gas a la superficie. Si éstas son atracciones esencialmente físicas, se trata de ***adsorción física***, y si se forman auténticos enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, se trata de ***adsorción química o quimiadsorción***. En la **Tabla 13-II** se han resumido las caracteristicas principales de ambos tipos de adsorción.

La adsorción más importante por sus aplicaciones, debido a su importancia en la catálisis, es la quimiadsoción.

Tabla 13-II

Comparación de las propiedades de la adsorción química y de la física

| Adsorción física | Adsorción química |
|---|---|
| *Calor de adsorción inferior a 48 kJ/mol | *Calor de adsorción superior a 96 kJ/mol |
| *La adsorción es solo apreciable a temperaturas inferiores a la de ebullición del adsorbato. | *La adsorción se produce a altas temperaturas. |
| *Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son más amplios a medida que se amplían los incrementos de presión del gas que se adsorbe. | *Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son menos amplios a medida que se amplían los incrementos de presión del gas que se adsorbe. |
| *La cantidad de adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente. | *La cantidad de adsorción depende a la vez de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente. |
| *No se aprecia energía de activación en el proceso de adsorción. | *Se manifiesta energia de activación en el proceso de adsorción. |
| *Se forman capas múltiples adsorbidas. | *La adsorción da lugar, a lo sumo, a una monocapa. |

## ADSORCIÓN EN SÓLIDOS

La adsorción se produce en la superficie de los sólidos debido a las fuerzas de atracción de los átomos o las moléculas sobre la superficie. La energía potencial de la superficie y de una molécula disminuye al acercarse la molécula a la superficie, pudiendo representarse mediante una curva como la de la **Figura 13-20**, que representa la energía potencial de dos átomos en función de la distancia. Cuando una molécula se aproxima a la superficie es atraída, quedando atrapada en el pozo de potencial. En la fase bidimensional, la molécula puede poseer todavía dos grados de libertad de traslación, y en ese caso se dice que la película adsorbida es móvil. El calor de adsorción isostérico es igual a la energía requerida para atravesar el potencial de atracción de la superficie y de las moléculas adsorbidas vecinas para desorber la molécula de adsorbato, a un dado valor del recubrimiento. Es decir, como el calor de adsorción depende de cuánta superficie está cubierta ya por moléculas adsorbidas, el calor de adsorción isostérico se mide para un recubrimiento específico, por ejemplo, si la mitad de la superficie disponible yta está cubierta de moléculas adsorbidas.

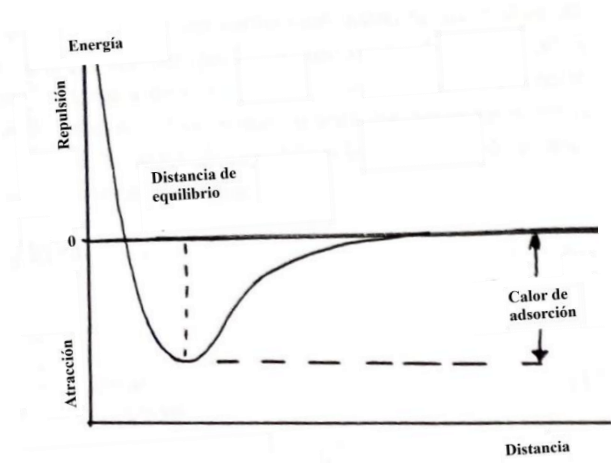



**Figura 13-20**: Energía potencial superficial de una molécula.

Las fuerzas que causan la adsorción física son del mismo tipo que las que causan la condensación de un gas para formar un líquido y se lleman ***"fuerzas de van der Waals"***. El calor desprendido durante la adsorción fisica es del mismo orden de magnitud que el calor desprendido durante la condensación del gas, y la cantidad adsorbida puede ser de varias capas moleculares.

Cuando se produce quimiadsorción, el calor desprendido es considerablemente mayor que en la adsorción física, y se puede considerar que se forma un verdadero compuesto sobre la superficie. Se ha demostrado que al producirse la quimiadsorción las moléculas no ocupan directamente los sitios de adsorción desde la fase gaseosa. La adsorción sobre un determinado lugar va precedida de una adsorción física seguida

de una difusión bidimensional sobre la superficie.

La magnitud de la adsorción depende, en gran parte, de la naturaleza específica del sólido y de las moléculas de adsorbato y es una función de la presión (o de la concentración si se está adsorbiendo un soluto) y de la temperatura. Si el adsorbato está debajo de su punto crítico, se acostumbra a trazar una gráfica con la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente con respecto a P/P°, donde P° es la presión de vapor del adsorbato liquido a la temperatura del experimento. Una de las isotermas típicas que se obtienen se muestra en la **Figura 13-21.** La cantidad de gas adsorbida se determinó midiendo el volumen v de gas captado por el adsorbente a diferentes presiones y a temperatura constante de 89,9 K.

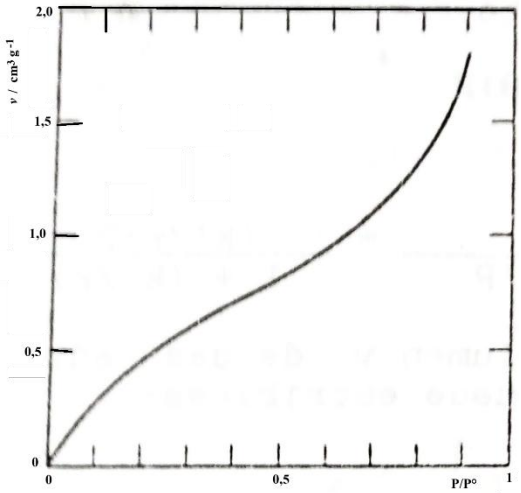



**Figura 13-21**: Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre cristales de KCl finamente divididos, a 90 K. Las ordenadas indican el volumen de nitrógeno (a 0 °C y 1 atm) adsorbido sobre un gramo de sólido, y las abscisas indican la presión relativa de nitrógeno.

A medida que P/P° se aproxima a la unidad, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente debido a que cuando P/P° = 1, puede producirse una condensación en masa. Si la temperatura del experimento es superior a la temperatura crítica del gas, no se puede calcular P/P°. Cuando se compara la adsorción de diferentes gases a temperaturas superiores a su temperatura crítica, se encuentra generalmente que la cantidad adsorbida es menor mientras más grande sea la relación $T/T_c$.

Para discutir la teoría de la adsorción se verá primero un modelo muy simplificado, el de Langmuir.

## ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR

Irving Langmuir consideró que la superficie de un sólido estaba formada por espacios elementales, cada uno de los cuales podía adsorber una molécula de gas. Además, supuso que todos los espacios elementales eran idénticos en su afinidad hacia las moléculas de gas y que la presencia de una molécula gaseosa sobre un espacio no afectaba las propiedades de los espacios circunvecinos.

Si Θ es la fracción de la superficie ocupada por las moléculas del gas, la velocidad de evaporación desde la superficie será rΘ, siendo r la velocidad de evaporación de la superficie completamente cubierta a cierta temperatura. La velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es proporcional a la fracción del área que no está cubierta (1-Θ) y a la presión del gas P. De este modo, la velocidad de condensación se expresa por medio de k'(1-Θ)P, donde k' es una constante a una determinada temperatura e incluye un factor de compensación para tomar en cuenta que no todas las moléculas gaseosas que chocan con un espacio vacío en la superficie serán atrapadas por él.

Al alcanzarse el estado de equilibrio la velocidad de evaporación del gas adsorbido será igual a la velocidad de condensación y por consiguiente:

$$r\Theta = k'(1-\Theta)P \qquad (13\text{-}29)$$

y despejando Θ:

$$\Theta = \frac{k'P}{r + k'P} = \frac{(k'/r)P}{1 + (k'/r)P} \qquad (13\text{-}30)$$

Como el volumen *v* de gas adsorbido es proporcional a Θ, la ecuación 13-30 puede escribirse:

$$v = \frac{abP}{1 + aP} \qquad (13\text{-}31)$$

donde $a$ = k'/r y $b$ es una constante. Así pues, v es directamente proporcional a la presión a presiones bajas, donde aP << 1. Al aumentar la presión, el volumen adsorbido aumenta, aproximándose asintóticamente al valor de b, que consecuentemente es el valor máximo de adsorción, cuando toda la superficie disponible está cubierta por una monocapa. Para determinar las constantes $a$ y $b$ se puede trazar una gráfica de $1/v$ vs. $1/P$, ya que:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abP} \qquad (13\text{-}32)$$

Los resultados de la **Figura 13-21** sólo dan una representación lineal cuando las presiones son bajas, indicando que el proceso es más complejo que el supuesto por Langmuir, al menos a altas presiones.

Una demostración alternativa muestra que $a$ está relacionada con el calor de adsorción $\Delta H_{ads}$ por la relación:

$$a = k.\exp(-\Delta H_{ads}/RT) \qquad (13\text{-}33)$$

donde k es una constante, de modo que determinando $a$ para varias temperaturas diferentes y representando ln $a$ vs. 1/T, se obtiene de la pendiente el valor del calor de adsorción.

La deducción de la ecuación de Langmuir implica cinco suposiciones:

(1) el gas adsorbido se comporta idealmente en fase vapor,
(2) el gas adsorbido queda restringido a una capa monomolecular,
(3) la superficie es homogénea, es decir, la afinidad por las moléculas gaseosas es la misma en todos los puntos de adhesión,
(4) no hay interacción lateral entre las moléculas de adsorbente y
(5) las moléculas del gas adsorbido están localizadas, es decir, no se mueven por la superficie.

Aunque la primera suposición es válida a baja presión, la segunda deja de serlo al aumentar la presión del adsorbato. Al aproximarse P a P°, el gas puede condensarse en masa. La tercera suposición tiene un campo de aplicación limitado, porque las superficies sólidas son heterogéneas, la afinidad hacia las moléculas de adsorbato varía según qué caras de los cristales que forman el sólido estén expuestas, y surgen diferentes puntos de adsorción proporcionados por las aristas, las fisuras y las imperfecciones cristalinas. La heterogeneidad conduce a una reducción de la energía de adhesión al aumentar la superficie cubierta. La incorrección de la cuarta suposición se demostró al verificar que el calor isostérico de adsorción aumenta con la concentración de moléculas adsorbidas en la superficie, debido a las atracciones laterales entre moléculas adsorbidas. La quinta suposición es incorrecta, porque existen evidencias de que las moléculas adsorbidas migran por la superficie.

## LA ECUACIÓN DE FREUNDLICH

Una ecuación que a veces resulta más conveniente desde un punto de vista empírico es la ecuación de Freundlich:

$$x/m = kC^n \qquad (13\text{-}34)$$

donde x es la cantidad de sustancia adsorbida por una masa m del adsorbente y k y n son constantes que se pueden obtener representando la ecuación anterior en un gráfico log-log:

$$\text{Log}(x/m) = \text{Log } k + n.\text{Log } C \qquad (13\text{-}35)$$

de modo que n es la pendiente y log k la ordenada en el origen.

La isoterma de Freundlich se puede deducir suponiendo que se trata de una superficie heterogénea cuyas adsorciones en los distintos sitios se comportan según la ecuación de Langmuir. Según la ecuación de Freundlich, la cantidad adsorbida aumenta indefinidamente al aumentar la concentración o la presión, por lo que no es satisfactoria para condiciones extremas. En la **Figura 13-22** puede verse un caso de aplicación de esta isoterma.

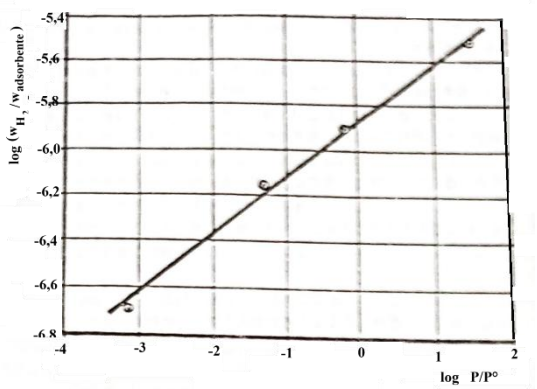



Figura 13-22: Representación de la ecuación de Freundlich con datos de adsorción de hidrógeno sobre tungsteno a 400 °C.

## TEORÍA DE BET

Durante la adsorción física se pueden adsorber moléculas de vapor no sólo en una monocapa, sino en varias capas superpuestas. Brunauer, Emmett y Teller (BET) obtuvieron una ecuación isotérmica de la adsorción para explicar la adsorción en estratos múltiples. Se supone que la superficie posee sitios uniformes localizados, y que la adsorción que se efectúa en un sitio no afecta a la adsorción que se verifica en los sitios cercanos, como en la teoría de Langmuir. Se supone, además, que las moléculas pueden ser adsorbidas en estratos secundarios, terciarios,... n-ésimos, siendo la superficie utilizable del enésimo estrato igual a la del (n-1)-ésimo. Se supone que la energía de adsorción en el primer estrato es $E_1$, y en los estratos subsiguientes es $E_L$, igual a la energía de liquefacción del gas. La ecuación de BET es:

$$\frac{P}{v(P°-P)} = \frac{1}{v_m.c} + \frac{(c-1)P}{v_m.cP°} \qquad (13\text{-}37)$$

donde $v_m$ es el volumen del gas adsorbido cuando toda la superficie adsorbente está cubierta con un estrato completo unimolecular. El volumen del gas adsorbido está representado por $v$, y c es una constante a una determinada temperatura. De acuerdo con esta ecuación. graficando $P/v(P°-P)$ vs. $P/P°$, se obtendrá una recta de pendiente $(c-1)/v_m.c$ y ordenada en el origen $1/v_m.c$.

Una vez obtenido $v_m$, se puede calcular el número de moléculas de adsorbato contenidas en él, y conociendo el tamaño de las moléculas del adsorbato puede calcularse el área ocupada por cada molécula, el cual multiplicado por el número de moléculas que cubre con una capa monomolecular al adsorbente, permite calcular su superficie. Este método se usa para medir superficies de adsorbentes y catalizadores.

Varias de las suposiciones de la teoría de BET no son satisfactorias. De acuerdo con esta teoría, una molécula puede ser adsorbida sobre otra molécula adsorbida aislada, y se supone a la vez que el cambio en la energía es el mismo que cuando se condensa un gas para convertirse en líquido, donde cada molécula tiene aproximadamente doce moléculas a su alrededor.

Las primeras moléculas adsorbidas se unirán a las zonas más activas de la superficie, y aquéllas menos activas se cubrirán sólo cuando las más activas estén saturadas, a presiones más altas.

Las isotermas de adsorción no siempre son reversibles, sino que muestran zonas de histéresis en las cuales durante intervalos considerables, la presión de equilibrio aparente a cierto límite de saturación de la superficie, es menor cuando se ha reducido la presión que al aumentarla. Durante el proceso de adsorción se pueden llenar algunos capilares que no se vacían completamente durante la desorción a la misma presión.

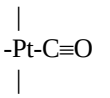
## NATURALEZA DEL ESTADO ADSORBIDO

La adsorción física consiste en la unión de las moléculas a la superficie adsorbente por fuerzas que son esencialmente de van der Waals, y las moléculas de la capa adsorbida es de suponer que se perturban sólo en la forma y extensión que ocurre cuando las moléculas de un gas se condensan para dar líquido.

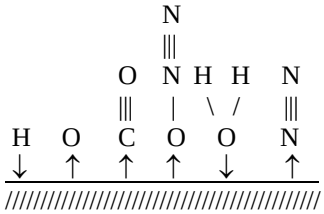
Por el contrario, en la quimiadsorción se provocan profundos cambios en la distribución electrónica y en la forma de enlazar las moléculas adsorbidas. Gran parte de la importancia que en la actualidad tiene la adsorción y la catálisis heterogénea se centra alrededor del mecanismo por el cual las moléculas de un gas se unen a un sólido para dar lugar a quimiadsorción. En este caso las moléculas del gas se unen al sólido mediante la formación de enlaces químicos normales, covalentes o iónicos. En este caso es de fundamental importancia la situación de los electrones del sólido, que están libres formando una especie de ***"gas electrónico"*** que embebe la estructura cristalina, y que no tiene contrapartida directa en los sistemas químicos sencillos.

Por ejemplo, al adsorber vapor de sodio sobre tungsteno se produce una capa superficial de iones $Na^+$,

unidos al metal en forma de enlace iónico común, apareciendo un momento dipolar superficial. De forma análoga, el espectro infrarrojo del monóxido de carbono adsorbido sobre platino indica que no se ha producido variación esencial en la naturaleza del enlace CO, suponiéndose que los enlaces se disponen según el esquema:

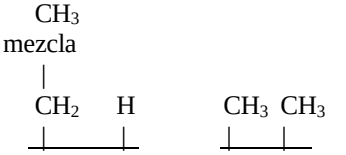


La situación de diversos adsorbatos sobre níquel metálico puede representarse, sobre la base de diversas investigaciones, como:

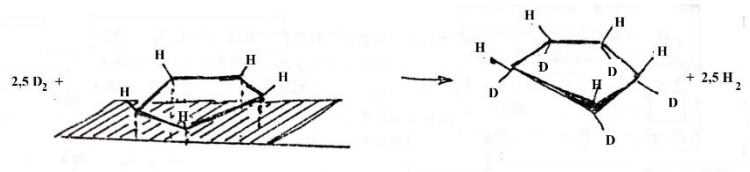


Las investigaciones indican que la quimiadsorción es un fenómeno tan complicado como laformación de un enlace químico y que los cambios en la distribución en los electrones, que es frecuente encontrar en los sistemas químicos homogéneos, pueden aparecer también en la unión de las moléculas en la superficie del adsorbente.

La adsorción de los hidrocarburos saturados y del hidrógeno presenta otro problema, porque estas moléculas no tienen puestos donde formar nuevos enlaces químicos. En priner lugar, a partir del estudio de ciertas reacciones de intercambio, como el paso de una mezcla de deuterio e hidrógeno sobre un adsorbente, se deduce que la reacción tiene lugar por un mecanismo de disociación de las moléculas que se adsorben. Por ejemplo, el etano $C_2H_6$ puede adsorberse en las siguientes formas:



la primera de las cuales se pone de manifiesto cuando se adsorbe una mezcla de etano y deuterio, por reemplazo del hidrógeno dando una mezcla de $CH_3CH_2D$ + HD, mientras que en el segundo caso se produce metano. De particular interés en estrecha relación con estos resultados, son aquéllos que han confirmado que el ciclopentano y un exceso de deuterio tienden a formar, a baja temperatura y sobre un adsorbente adecuado, casi exclusivamente un ciclopentano con cinco átomos de deuterio, todos del mismo lado del plano:




Esto justifica por qué se representa esquemáticamente a la molécula adsorbida como si su plano pentagonal estuviese pegado por una cara a la superficie del catalizador, lo que requiere la ruptura de cinco enlaces C-H para formar las uniones con el adsorbente y por ello, se comprende que en la reacción de intercambio se sustituyan cinco átomos de deuterio.

No se ha podido formular un principio general acerca de la naturaleza del enlace de adsorción, válido para cualquier adsorbente, ya que todo parece indicar que es necesario considerar en este problema una gran variedad de matices. No sólo se debe tener en cuenta las características de la superficie del adsorbente, sino también el exceso o defecto electrónico existente en el sólido. Es decir, en la quimiadsorción hay una gran cantidad de reacciones químicas posibles y estas no pueden comprenderse con sólo algunos procesos sencillos.

## CROMATOGRAFÍA

La cromatografía consiste en la separación de los materiales presentes en una corriente de solución o de gas al ir fluyendo sobre la superficie de los sólidos colocados en una columna empacada.

En 1905, Tswett descubrió que, si se vierte una solución de clorofila extraída de hojas, en la parte superior de una columna de un adsorbente conveniente, y se utiliza un disolvente para lavar los pigmentos y arrastrarlos hacia abajo de la columna, la banda coloreada se divide en una serie de bandas que se mueven a velocidades diferentes. Cada componente de la mezcla original está representado por una banda y se puede obtener una forma pura recogiendo las diferentes soluciones conforme salen de la columna o cortando la columna en segmentos y extrayendo el pigmento de cada segmento del adsorbente. Este método se usa ampliamente para aislar sustancias difíciles de separar por otro método. Se ha comprobado su utilidad en la separación y descubrimiento de ciertos materiales biológicos. Cuando se usa para separar sustancias que contienen materiales radioactivos, es posible descubrir y aislar cantidades infinitesimalmente pequeñas de tales materiales.

Puede usarse como fase inmóvil a la alúmina, la magnesia, el carbón, papel de filtro, etc. Los materiales incoloros también pueden separarse y su presencia ponerse en evidencia por medio de fluorescencia

o análisis químico de la solución que sale de la columna.

Otros procedimientos cromatográficos no están basados en la adsorción sobre sólidos, pero son muy similares en su operación. En la cromatografía de partición, que se hace en fase líquida, y en fase gaseosa, se usa un sólido para sostener una película de líquido, y la distribución se efectúa entre la fase líquida y la fase gaseosa u otra fase líquida inmiscible. En la cromatografía por intercambio de iones, el equilibrio se efectúa entre la solución y una sal de la resina intercambiadora de iones de peso molecular elevado.

## COLOIDES

En 1861, Thomas Graham, durante el curso de sus investigaciones sobre la difusión en las soluciones, distinguió entre ***"coloides"*** (parecidos a la cola) como las proteínas, las gomas y los polisacáridos, y ***"cristaloides"***, que son sustancias de menor peso molecular. El notó que los coloides no se difunden a través de las membranas, mientras que sí lo hacen los cristaloides, dando el nombre de diálisis a este proceso de separación por difusión. La diferencia esencial entre coloides y cristaloides consiste en el tamaño de las partículas. Se considera en general que al menos una dimensión de las partículas de coloides varía entre 1 y 1000 nm. Las moléculas simples y los cristaloides tienen tamaños de partícula menores que 1 nm de diámetro..Las partículas en que todas sus dimensiones son mayores que 1000 nm (1 μm) ya no se consideran de tamaño coloidal. Las partículas coloidales pueden tener sus tres dimensiones de tamaño coloidal (esferas o partículas de diversas formas), pueden tener dos (fibras con diámetro coloidal, pero con longitud que puede ser macroscópica) o una (microláminas de espesor coloidal que que pueden ser de ancho y largo macroscópico). La **Figura 13-23** muestra las distintas topologías de coloides.

**Figura 13-23:** Izquierda; partículas coloidales clásicas: las tres dimensiones son de tamaño coloidal, ej: virus, bacterias, sol de oro. Centro: filamentos: dos dimensiones de tamaño coloidal, la tercera puede ser macroscópica. ej. proteínas, ácidos nucleicos, ciertos virus, micelas cilíndricas. Derecha: láminas: espesor de tamaño coloidal, ejemplo: membranas celulares, cristales líquidos laminares.

La característica principal de los coloides es que casi todo su material forma parte de las superficies y consecuentemente las propiedades superficiales, derivadas de las mismas causas que general la tensión superficial, son de gran importancia.

Resulta conveniente distinguir entre los coloides a los consistentes en

(1) pequeñas partículas con la misma estructura que la de un cuerpo sóildo o líquido,
(2) agregados formados por moléculas pequeñas y
(3) moléculas tan grandes que sus dimensioens son de tamaño coloidal.

Una dispersión de un sólido finamente dividido, como el oro coloidal, o de un líquido como el benceno en agua, son ejemplo del primer tipo. Los jabones y los detergentes forman agregados de unas 100 moléculas, de tamaño coloidal, llamados ***"micelas"***, y son ejemplo del segundo tipo. Las moléculas de jabones y detergentes constan de partes hidrofóbicas y partes hidrofílicas, y se juntan con todas las partes hidrofóbicas hacia adentro formando una gotita de hidrocarburo, mientras que los grupos hidrofílicos se colocan en la parte exterior en contacto con el agua. Las proteínas y otras macromoléculas son ejemplos del tercer tipo. Estas sustancias constan de moléculas unidas por enlaces covalentes. Los polímeros sintéticos también entran en esta clasificación.

Los ***coloides liofóbicos*** son los que tienen poca afinidad con el solvente, como por ejemplo el oro coloidal y algunos precipitados inorgánicos. Los ***coloides liofílicos*** son los que poseen una fuerte atracción hacia el solvente; por ejemplo, las soluciones de las proteínas en agua y de poliestireno en benceno.

En los coloides una fase está dispersa en forma de peueñas partículas en una fase continua, pudiéndose dar los siguientes casos de de dispersiones de fase 1 en fase 2 (Tabla 13-III):

Tabla 13-III
Tipos de dispersiones coloidales.

| Fase 1 (dispersa) | gas | líquido | sólido |
|---|---|---|---|
| Fase 2 (continua) | | | |
| Gas | - | espumas | espuma |
| sólida | | | |
| Líquido | aerosol líquido, niebla | emulsión | gel |
| Sólido | aerosol sólido, humo | suspensiones sólidas, látex | aleaciones |

La Figura 13-24 muestra ejemplos de los diversos tipos de sistemas dispersos.

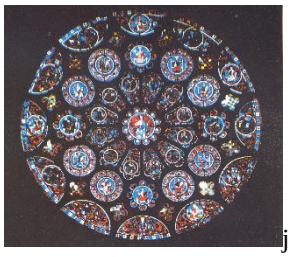
 j

**Figura 13-24:** Ejemplos de sistemas coloides. (a) Fase continua gas, fase dispersa líquido: nieblas, aerosoles líquidos; (b) Fase continua gas, fase dispersa sólido: polvos, humo; (c) ídem: microfotografía de polvo atmosférico, compuesto de sales marinas, polvo, materia orgánica y humo de origen humano, virus de la gripe y nebulosas, compuestas principalmente de polvo estelar; (d) sistemas complejos: humoniebla o *smog*[32]: *smog* de Chicago y en Nuva York, de origen principalmente antropogénico; (e) Fase continua líquido, fase dispersa gas: espumas, espuma para apagar incendios de aviones y contaminación con detergentes del Rin; (f) Fase continua líquido, fase dispersa líquido: emulsiones, emulsión de aceite en agua; (g) Fase continua líquido, fase dispersa sólido: barros, bisonte de arcilla del paleolítico (Francia); (h) Fase continua sólido, fase dispersa gas: espuma sólida, (piedra pómez, vidrio opalino, pan) Travertino, una pizza: (i) Fase continua sólido, fase dispersa líquido: inclusiones líquidas en sólidos, geles: (j) Fase continua sólido, fase dispersa sólido (suspensiones sólidas, minerales compuestos, aleaciones, acero): granito, camafeo antiguo, microfotografía de una aleación, vidrio coloreado, vitral medieval.

## PRECIPITACIÓN DE COLOIDES LIOFÓBICOS

Los factores más importantes para estabilizar los coloides son la carga eléctrica y la hidratación o solvatación. La existencia de una carga eléctrica que hace que las partículas se rechacen entre sí, o la presencia de una capa de hidratación o de adsorción que hace difícil la adhesión de las partículas, pueden ser suficientes para mantener en solución a las partículas dispersas, en estado coloidal. En los coloides liofóbicos la estabilidad del coloide reside principalmente en el hecho de que las partículas eléctricamente cargadas se repelen.

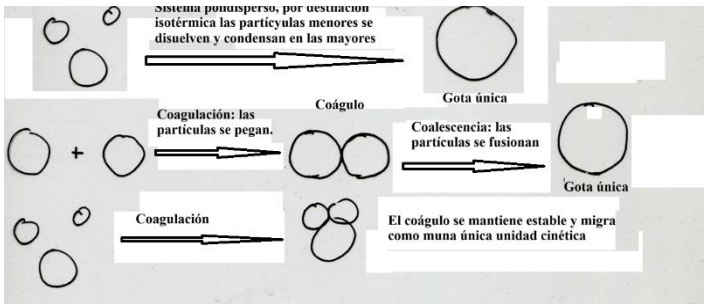



Figura 13-25: Diversas formas de destrucción de sistemas dispersos.

La propiedad de las partículas dispersas de permanecer en estado coloidal depende considerablemente de la concentración de los iones. En ausencia de ellos, un coloide liofóbico no es estable, y el material se coagulará. La presencia de algunos iones estabiliza al coloide ya sea que los iones positivos o negativos sean adsorbidos preferentemente o que le comuniquen su carga a las partículas coloidales. Sin embargo, si hay un exxceso de electrólito, las partículas del coloide serán coaguladas por los iones de carga opuesta. Cuanto mayor sea la valencia de los iones de carga opuesta a la de las partículas coloidales, más efectivo será como coagulante, y menor concentración se necesitará de dichos iones para precipitar a las partículas coloidales.

La acción de los electrólitos sobre los coloides liofílicos es menos definida que la que ejercen sobre los coloides liofóbicos. Se necesitan grandes concentraciones de sales para precipitar las albúminas, pero pequeñas cantidades de los metales pesados pueden ocasionar la precipitación por las reacciones químicas producidas.

Cuando se agrega a un coloide liofóbico uno liofílico, puede formarse un recubrimiento alrededor del coloide liofóbico, el cual ahora se comporta como si fuera liofílico y consecuentemente es muy difícil de precipitar con iones. Cubiertas protectoras de este tipo constituyen el efecto estabilizador de la gelatina agregada a un coloide de sulfuro o bromuro de plata, o de las proteínas que rodean a las gotículas de grasa en la leche.

[32] Del inglés *smoke* (humo) y *fog* (nieblas).

## VISCOSIDAD

Al igual que los gases, los líquidos presentan una resistencia a fluír, que se denomina viscosidad, y que es un tipo de rozamiento interno. Los líquidos que presentan poca resitencia a fluir se denominan móviles, y los que presentan alta resitencia a fluír, viscosos.

Como en el caso de los gases, el coeficiente de viscosidad se define mediante la ecuación:

$$f = \eta A dv/dl \qquad (13\text{-}38)$$

donde $f$ es la fuerza necesaria para comunicar a una capa de fluído de área A una velocidad dv superior a la de la capa de igual área situada a una distancia d$l$ de la primera, teniendo el fluido en cuestión un coeficiente de viscosidad η.

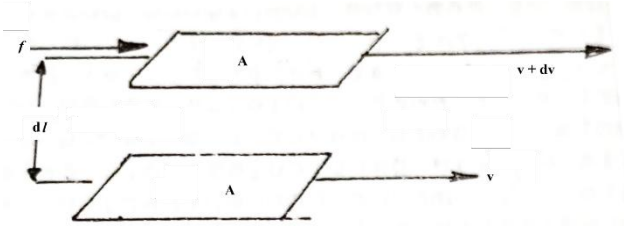



**Figura 13-26**: Explicación de la viscosidad.

## ECUACIÓN DE POISEUILLE

Como la viscosidad se mide frecuentemente haciendo pasar un fluído a través de un tubo de sección circular, se va a proceder a la deducción de la ***ecuación de Poiseuille,*** que se aplica en estos casos.

Sea el tubo de la **Figura 13-27** de longitud $l$ y radio R, por el cual circula un fluido de viscosidad η. La resistencia por fricción que presenta la capa de fluido adherida a las paredes del tubo[33] al avance de las capas de fluido inmediato está dada por:

$$\text{Resistencia} = \eta(2\pi r l)(-dv/dr) \qquad (13\text{-}39)$$

donde $2\pi r l$ es el área lateral del cilindro. El signo menos se introduce para que, a pesar de que el gradiente de velocidad es negativo, la resistencia por fricción sea positiva. Para mantener el flujo se requiere una fuerza $f$ = P.A, donde P es la presión y A el área de la sección del cilindro, que es igual a la resistencia:

$$P(\pi r^2) = -2\pi\eta r l dv/dr \rightarrow dv = -\frac{Prdr}{2\eta l} \qquad (13\text{-}40)$$

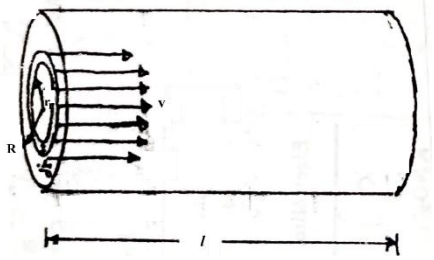



**Figura 13-27**: Flujo laminar en un tubo cilíndrico.

e integrando entre v = 0 para r = R (es decir, la capa inmediatamente adherida a las paredes del tubo, que no se mueve), y v = v para r = r, se tiene la velocidad de la capa situada a la distancia r del centro del tubo:

$$v = \frac{P}{4\eta l}(R^2 - r^2) \qquad (13\text{-}41)$$

***ecuación*** llamada ***de Poiseuille***. Notar que P es la diferencia de presiones entre ambos extremos del tubo.

[33] Denominada "capa estancante", está inmóvil.

## NÚMERO DE REINOLDS

La ecuación de Poiseuille es válida cuando se cumple la condición de ***flujo laminar o viscoso*** (v. **Figura 13-28a)**, en que las distintas capas concéntricas de líquido fluyen sin mezclarse, como si fuera un conjunto concéntrico de caños, en el que el central fuera el más rápido y el exterior estuviera quieto. Esto se cumple cuando se usan tubos de pequeño diámetro y la velocidad de flujo es más bien lenta, condiciones que deben cumplirse siempre que se hagan medidas de viscosidad.

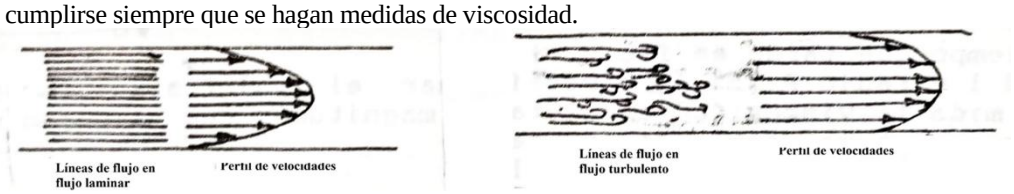



**Figura 13-28**: a) Líneas de flujo cuando éste es laminar, (b): líneas de flujo en flujo turbulento. La curva delante de las líneas es el perfil de velocidades.

Cuando los tubos son de gran diámetro o la velocidad de flujo es elevada, aparece un tipo de ***flujo*** llamado ***turbulento***, en el cual las líneas de flujo se mezclan (v. **Figura 14-28b)**, y para el cual no es válida la ecuación de Poiseuille. Para ver si el flujo es laminar o turbulento se usa una magnitud adimensional llamda ***"número de Reynolds",*** definido por:

$$R_e = \frac{\bar{d}v\delta}{\eta} \qquad (13\text{-}42)$$

donde d es el diámetro del tubo, $\bar{v}$ la velocidad media del fluido (volumen/tiempo), $\delta$ la densidad del fluido y $\eta$ su viscosidad. Se ha demostrado experimentalmente que si $R_e > 4000$ el flujo es turbulento, y si $R_e < 2100$ es laminar. Para valores intermedios, es necesario un estudio especial para decidir el tipo de flujo existente.

## VISCOSÍMETRO DE OSTWALD

El viscosímetro de Ostwald es de la forma de la **Figura 13-29**. En él se hace fluir el líquido por un capilar de C a D, midiéndose el tiempo que tarda en pasar la superficie superior entre las marcas A y B.

En este aparato se determina la velocidad de volumen de flujo, es decir, el volumen de fluido que mana por unidad de tiempo. Este se obtiene integrando la velocidad de flujo multiplicada por la sección del tubo, obteniéndose la ecuación de Poiseuille en la forma:

$$\text{veloc. de volumen de flujo} = V/t = \int_0^R 2\pi r v dr = \frac{\pi P R^4}{8\eta l} \qquad (13\text{-}43)$$

pudiéndose determinar el valor absoluto de $\eta$, ya que pueden medirse todas las magnitudes que figuran en ella. Despejando la viscosidad:

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8lV} \qquad (13\text{-}44)$$

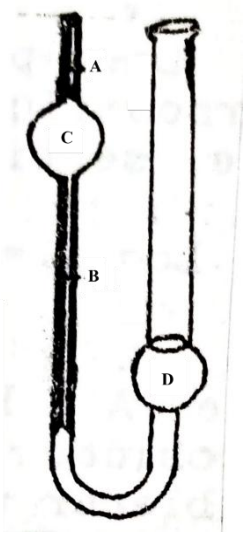



**Figura 14-29**: Viscosímetro de Ostwald.

donde t es el tiempo que tarda en fluír el volumen V a través del tubo de longitud l y radio R. En el viscosímetro de Ostwald normalmente no se mide la viscosidad absoluta sino la relativa a la de un líquido que se toma como patrón, generalmente agua. Para ello se toman volúmenes iguales de ambos líquidos. Indicando con el subíndice 1 al líquido en cuestión y con el 2 al patrón, se tiene que la viscosidad relativa, $\eta_R$, está dada, de la 13-44, por:

$$\eta_R = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1.t_1}{P_2.t_2} \qquad (13\text{-}45)$$

ya que las medidas geométricas son las mismas para ambos líquidos. La presión es la hidrostática: $P = \delta g h$, donde $\delta$ es la densidad del líquido, g la aceleración de la gravedad y h la altura, por lo que, reemplazando en la 13-45:

$$\eta_R = \frac{\delta_1.t_1}{\delta_2.t_2} \qquad (13\text{-}46)$$

## DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

La dependencia de la viscosidad con la temperatura, para diversos líquidos, puede verse en la **Figura 13-30**.

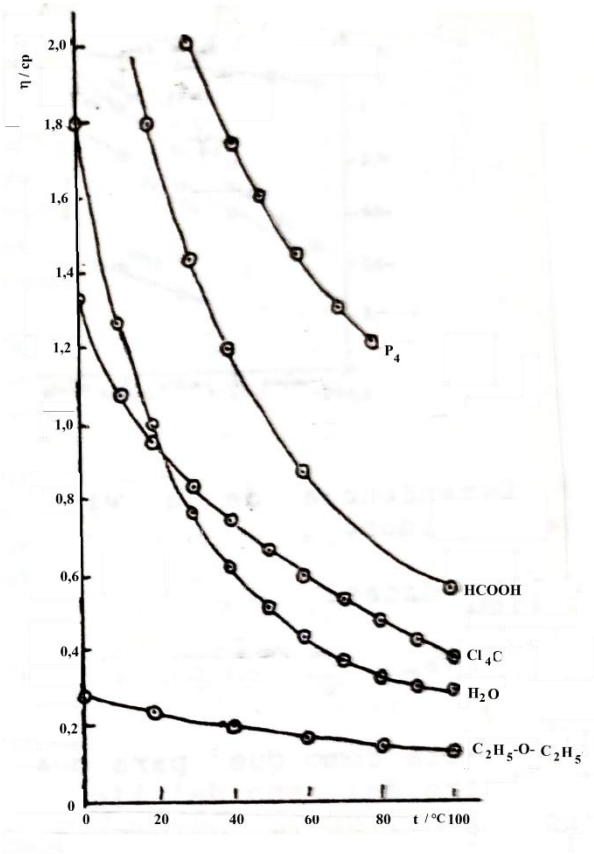



**Figura 13-30**: Dependencia de la viscosidad de diversos líquidos con la temperatura.

Experimentalmente, se tiene la relación:

$$\text{Log } \eta = \frac{A}{T} + B \qquad (13\text{-}47)$$

donde A y B son constantes. Si bien el cálculo treórico de la viscosidad de los líquidos es sumamente trabajoso, es posible establecer una teoría relativamente sencilla de la causa de su viscosidad. Es conveniente hacer uso en esta discusión de la ***"fluidez"***, Φ, definida como:

$$\Phi = 1/\eta \qquad (13\text{-}48)$$

y que es una medida de la facilidad con que fluye un líquido.

El desplazamiento de un líquido puede compararse con un proceso cinético mediante el cual las moléculas se mueven a lo largo del tubo gracias a una energía de activación $\Delta E_{visc}$, que es la energía mínima que debe adquirir una molécula al ser empujada por sus vecinas inmediatas, para pasar a un punto más adelante del tubo. La fracción de moléculas que tiene energía mayor o igual a $\Delta E_{visc}$, y por consiguiente, las moléculas que se desplazan con respecto a sus vecinas, está dada por una relación del tipo de Boltzmann, y será proporcional a la fluidez.

El desplazamiento de un líquido puede compararse con un proceso cinético mediante el cual las moléculas se mueven a lo largo del tubo gracias a una energía de activación $\Delta E_{visc}$, que es la energía mínima que debe adquirir una molécula al ser empujada por sus vecinas inmediatas, para pasar a un punto más adelante del tubo. La fracción de moléculas que tiene energía mayor o igual a $\Delta E_{visc}$, y por consiguiente, las moléculas que se desplazan con respecto a sus vecinas, está dada por una relación del tipo de Boltzmann, y será proporcional a la fluidez:

$$\Phi \propto \exp(-\Delta E_{visc}/RT) \qquad (13\text{-}49)$$

y

$$\eta = \frac{1}{} = A.\exp(+\Delta E_{visc}/RT) \qquad (13\text{-}50)$$

Φ

donde A es un factor de proporcionalidad. Esta ecuación indica que graficando Ln η vs. 1/T debe obtenerse una recta cuya pendiente es $\Delta E_{visc}/R$ (**Figura 13-31)**.

Si se compara la energía de activación de viscosidad con el valor del cambio de energía interna durante la evaporación del mismo líquido, se comprueba que, para la mayoría de los líquidos, salvo las sales fundidas:

$$\Delta E_{visc} \approx \frac{\Delta E_{vap}}{3} \qquad (13\text{-}51)$$

lo que se interpreta como que para que una molécula pase de un lugar a otro dentro del seno del líquido, pasando por un máximo de potencial, es necesaria solamente una tercera parte de la energía necesaria para separarla totalmente de sus moléculas vecinas.

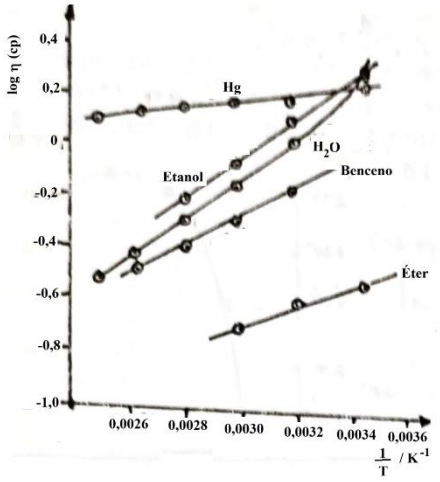



**Figura 13-31**: Dependencia de la viscosidad con la temperatura para distintos líquidos.

Las moléculas tales como benceno, $Cl_4C$, $N_2$, Ar, Xe, etc. que tienen campos de fuerza casi esféricos, poseen un $\Delta E_{visc} \approx \Delta E_{vap}/3$, mientras que si las moléculas no son simétricas, como $CH_3Cl$, éter y compuestos de cadena larga, la relación es $\Delta E_{visc} \approx \Delta E_{vap}/4$.

En cambio, $\Delta E_{visc} < \Delta E_{vap}/3$, llegando a valer la relación entre 1/8 y 1/25, en los metales fundidos, porque en éstos no son las moléculas ni los átomos las unidades cinéticas que se deslizan unas sobre otras, sino los iones metálicos sumergidos en un fluido de electrones libres.

## INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA

Aparte de la temperatura, también la naturaleza química del líquido influenciará a la viscosidad. En efecto, a partir de consideraciones puramente mecánicas, se puede suponer que es más difícil para moléculas grandes deslizarse unas sobre otras fácilmente que para moléculas pequeñas. En consecuencia, la viscosidad debe aumentar al aumentar el tamaño molecular, y por consiguiente, al aumentar el peso molecular.

Además, las moléculas esféricas fluirán más fácilmente que las irregulares. Las moléculas esféricas pueden moverse rodando unas sobre otras fácilmente, mientras que las planas, alargadas o irregulares lo hacen más difícilmente. Las moléculas en forma de cadenas flexibles, como las de los hidrocarburos, se cree que fluyen en segmentos y que esto ayuda a su movimiento. Sin embargo, a medida que crece su longitud aumenta la tendencia de las moléculas a enredarse entre sí, lo que disminuye la fluidez y es causa de un rápido aumento de viscosidad con el peso molecular en este tipo de sustancias.

También influye en la viscosidad las atracciones y repulsiones intermoleculares, ya que éstas son responsables de la estructura del líquido. Para moléculas de aproximadamente el mismo tamaño, la viscosidad depende principalmente del tipo de unión intermolecular. En especial, tiene gran influencia el enlace de hidrógeno. Así, por ejemplo, el agua y el metanol tienen aproximadamente el mismo tamaño y forma moleculares, pero las uniones de hidrógeno del agua son más fuertes que las del metanol, por lo que la viscosidad del agua es mayor que la de éste.

Hay dos factores importantes que pueden producir un tipo diferente del normal de la curva de viscosidad en función de la temperatura:

a) Cuando no es cierto que las fuerzas intrermoleculares sean prácticamente independientes de la temperatura, como por ejemplo en los líquidos con enlaces de hidrógeno relativamente fuertes, como agua, amoníaco, fluoruro de hidrógeno, glicol, glicerol y alcoholes. En esos casos, el valor de $\Delta E_{visc}$ varía con la temperatura, puesto que para fluír el líquido debe romper un cierto número de enlaces de hidrógeno, que disminuyen al aumentar la temperatura, reduciendo consecuentemente $\Delta E_{visc}$. Cuantos más enlaces de hidrógeno tenga la sustancia, mayor será la viscosidad, lo que explica por ejemplo la alta viscosidad del glicerol.

   En los ácidos carboxílicos los enlaces de hidrógeno forman dímeros, en vez de extender la unión al sistema completo, por lo que deben fluír más fácilmente que por ejemplo los alcoholes de igual longitud de la molécula.

b) Cuando la estructura molecular varía con la temperatura. Un ejemplo típico es el azufre, para el cual la viscosidad aumenta al aumentar la temperatura por encima del punto de fusión hasta llegar a un máximo a los 200 °C (v. **Figura 13-32**), debido a que las moléculas de $S_8$ en forma de corona existentes en el cristal (**Figura 13-33**) se van rompiendo y enredando al aumentar la temperatura, lo que impide el movimiento relativo de las moléculas entre sí. Este tipo de cadenas cortas se unen dando cadenas más largas, lo que explica el constante aumento de viscosidad al aumenta la temperatura. Por encima de los 200 °C las cadenas se empiezan a romper y la viscosidad baja.

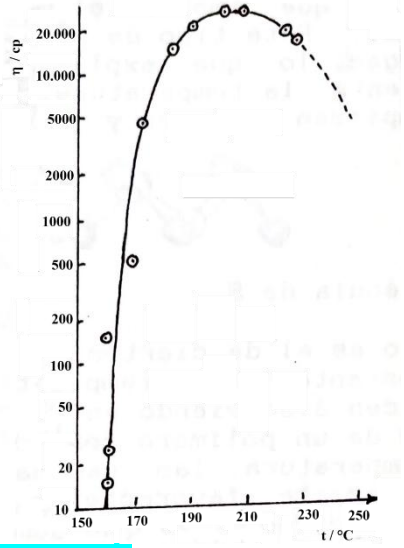



Figura 13-32: Viscosidad del azufre en función de la temperatura.

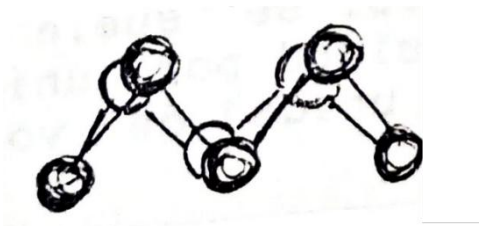


**Figura 13-33**: Molécula de $S_8$.

Otro ejemplo es el de ciertos tipos de aceites lubricantes de viscosidad constante con la temperatura (lubricantes para todo clima), que se hacen disolviendo en el aceite una pequeña cantidad de moléculas de un polímero con cadena en espiral. A medida que aumenta la temperatura, las cadenas se desenrollan y extienden a través del aceite, favoreciendo que se enreden entre sí las moléculas del polímero, lo que aumenta la viscosidad. Si se ha dosificado bien la cantidad de polímero, este efecto contrarresta exactamente el decrecimiento normal de la viscosidad del aceite al aumentar la temperatura, con lo que la viscosidad de la mezcla permanece constante.

## VISCOSIDAD DE MEZCLAS

La relación teórica más satisfactoria para la viscosidad de mezclas de líquidos es la propuesta por J. **Kendall:**

$$\text{Log } \Phi_{mezcla} = x_A.\text{Log } \Phi_A + x_B.\text{Log } \Phi_B \qquad (13\text{-}52)$$

donde los subíndices A y B indican los componentes de la mezcla, Φ es la fluidez y x la fracción molar. Si el comportamiento dado por esta ecuación se toma como ideal, se ve que es seguido por mezclas de componentes similares, como tolueno y benceno, mientras que las mezclas de líquidos que se unen entre sí (los que tienen desviaciones negativas a la ley de Raoult), también presentan desviaciones negativas de fluidez, ya que ésta es menor que la predicha por la ecuación 13-52. Los líquidos que presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult, también presentan desviaciones positivas en la fluidez con respecto a la ecuación de Kendall.

## VISCOSIDAD DE SOLUCIONES

Cuando la viscosidad de las soluciones se estudia con la finalidad de deducir las propiedades de las moléculas disueltas, las viscosidades se deben medir para el solvente puro y para varias soluciones de diferente concentración. Para cada concentración el efecto del soluto se pone de manifiesto al calcular:

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 \qquad (13\text{-}53)$$

donde $\eta$ y $\eta_o$ son la viscosidad de la solución y del solvente puro, respectivamente. Las propiedades de las soluciones de macromoléculas están afectadas por las interacciones de estas partículas grandes de soluto. Para eliminar el efecto de las interacciones entre las moléculas de soluto, que son notables a concentraciones apreciables, se suele calcular el valor del cambio relativo de viscosidad por unidad de concentración, c, expresada en gramos por unidad de volumen, y extrapolarla a concentración cero:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta/\eta_o - 1}{c} \qquad (13\text{-}54)$$

Si c se expresa en $g/cm^2$, **[η]** se conoce como ***viscosidad intrínseca***, aunque no es estrictamente una viscosidad (sus unidades son $cm^2/g$). Se verá ahora la relación que tiene la viscosidad intrínseca con la forma y peso molecular del soluto.

La adición de un soluto macromolecular a un solvente invariablemente incrementa la viscosidad. Esto se debe a que las macropartículas destruyen el flujo parejo del líquido generando una pérdida extra de energía que se traduce en un aumento de viscosidad (**Figura 13-34**). Cuando este concepto se desarrolla cuantitativamente, se ve que la fracción del volumen de la solución ocupado por el soluto está directamente relacionada con el aumento de viscosidad. Si $v_{ef}$ es el volumen específico efectivo del material macromolecular en la solución, es decir, el volumen por unidad de masa, puesto que c es la masa del soluto por unidad de volumen de la solución, $\phi = c.v_{ef}$ es el volumen efectivo del soluto por unidad de volumen de la solución. De esta forma, si c expresa la concentración en $g.cm^{-3}$ y $v_{ef}$ está en $cm^3g^{-1}$, $\phi$ es el volumen de soluto en $cm^3$ por $cm^3$ de solución.

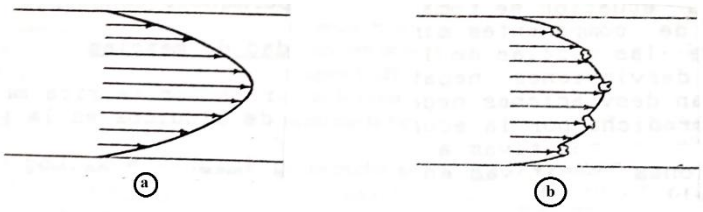



**Figura 13-34**: (a) perfil de velocidades para el flujo laminar de un líquido en un tubo cilíndrico, (b) Perturbación provocada por la presencia de partículas coloidales en el flujo.

De acuerdo con los desarrollos de ***Einstein*** y de ***Simha***, la extrapolación de las viscosidades de las soluciones de moléculas que tienen forma esférica o elipsoidal debe ajustarse a la ecuación:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta/\eta_o - 1}{\phi} = \nu \qquad (13\text{-}55)$$

donde $\nu$ es un parámetro relacionado con la forma de la molécula como se muestra en la **Figura 13-35**. Si $v_{ef}$ es separado del miembro izquierdo de la 13-53, se puede considerar:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta/\eta_o - 1}{c} = [\eta] = \nu.v_{ef} \qquad (13\text{-}56)$$

por lo que la viscosidad intrínseca de una sustancia coloidal depende de la forma de sus moléculas y de su volumen específico.

Aparecen factores complementarios si se miden viscosidades a muy elevadas velocidades de flujo, donde el flujo es no Newtoniano, es decir, la velocidad de flujo no es proporcional a la fuerza impulsante. Esto ocurre porque las moléculas se alínean orientadas en la dirección del flujo.

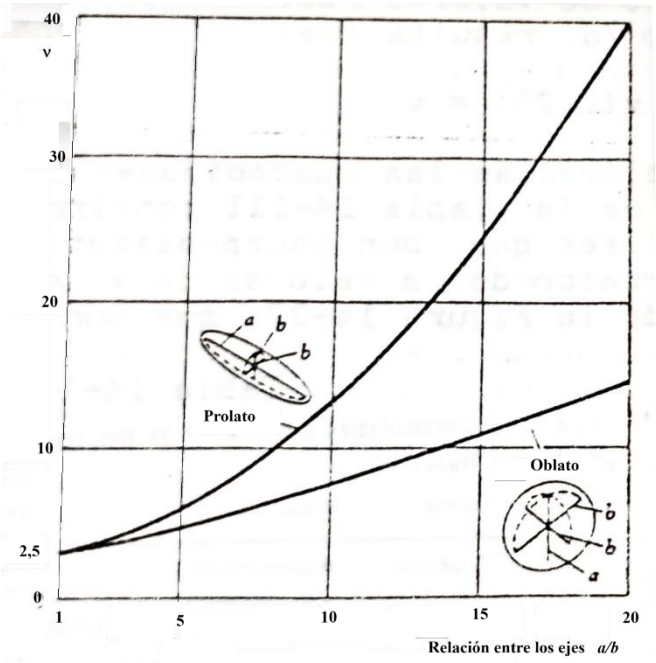



**Figura 13-35**: Dependencia del parámetro ν de la ecuación 13-55 con la forma y dimensiones de las partículas coloidales en forma de elipsoides de revolución oblato (achatado, tipo lenteja) y prolato (alargado, tipo pelota de rugby).

La estimación del volumen específico efectivo $v_{ef}$ presenta algunas dificultades. El volumen específico del soluto anhidro, que se representa por $v_2$, es la inversa de la densidad del soluto anhidro y se puede medir. Pero en solución muchos tipos de macromoléculas retienen moléculas de solvente (de solvatación), además de atrapar otras en sus recovecos y en su superficie. Si se designa por $m_1$ la masa del solvente que se une de esta forma por unidad de masa del soluto y por $v_1$ el volumen específico del solvente, se puede establecer que:

$$v_{ef} = v_2 + m_1.v_1 \qquad (13\text{-}57)$$

e introduciendo en la 13-56:

$$[\eta] = \nu(v_2 + m_1.v_1) \qquad (13\text{-}58)$$

La aplicación de esta fórmula es imprecisa porque depende de dos magnitudes desconocidas, ν y $m_1$. Se puede proceder de diferentes formas. Por ejemplo, puede considerarse una especie particular de sustancia, como las proteínas. En estas condiciones, haciendo uso de valores razonables como $v_2 = 0{,}75$ cm$^3$/g, $m_1 = 0{,}2$ y $v_1 = 1$ cm$^3$/g, resulta que:

$$[\eta] = \nu(0{,}95) \approx \nu$$

Los valores de las viscosidades intrínsecas de las proteínas globulares de la **Tabla 13-IV** confirman estos supuestos al presentar valores que son independientes de su masa molecular y además, corresponden a valores de ν que se aproximan a los de la izquierda de la **Figura 13-35**, que son los de la forma esférica.
Con el apoyo de la deducción basada en la forma de las moléculas, se observa que los valores de [η], y por lo tanto de ν, son de alrededor de 3,5, y de acuerdo con la **Figura 13-25**, apuntan hacia formas elipsoidales con sus ejes en la relación 3:1.

Cuando se sabe la forma de las moléculas en solución acuosa, como las globulares que tienden a apelotonarse en forma esférica, puede usarse la ecuación 13-56, con el valor de ν = 2,5, para obtener $m_1$.

Para las macromoléculas que se forman como cadenas extendidas al azar, se presentan elevados valores de viscosidad intrínseca, de acuerdo con la discusión vista en el titulo anterior.

Para muchos polímeros sintéticos, la dependencia de la viscosidad intrínseca y la masa molecular se representa para un determinado tipo de moléculas y para un determinado solvente por ecuaciones de la forma:

Tabla 13-IV

Viscoaidades intrínsecas de macromoléculas de interés biológico

| Forma | Sustancia | Peso molecular | $[\eta]$ $cm^3/g$ |
|---|---|---|---|
| Gobular | Ribonucleasa | 13680 | 3,4 |
| | Seroalbúmina | 67500 | 3,7 |
| | Ribosomas (E. colli) | 900000 | 8,1 |
| | Bushy stunt (virus vegetal) | 10700000 | 3,4 |
| Madejas al azar | Ribonucleasa | 13680 | 16,0 |
| | Seroalbúmina | 68000 | 52 |
| | Subunidad de miosina | 197000 | 93 |
| Varillas | Fibrinógeno | 330000 | 27 |
| | Miosina | 440000 | 217 |
| | L-glutamato | 340000 | 720 |

$$[\eta] = KM^a \qquad (13\text{-}60)$$

donde M es la masa molecular y K y a dos constantes experimentales. Una vez que esos parámetros han sido determinados por medidas de fracciones de polímero de masas moleculares conocidas, la ecuación se puede emplear para obtener valores de esas masas a partir de resultados de medidas de viscosidades intrínsecas, fáciles de obtener.

donde M es la masa molecular y K y a dos constantes experimentales. Una vez que esos parámetros han sido determinados por medidas de fracciones de polímero de masas moleculares conocidas, la ecuación se puede emplear para obtener valores de esas masas a partir de resultados de medidas de viscosidades intrínsecas, fáciles de obtener.

Una aplicación similar a las proteínas y a los polipéptidos se puede realizar usando disolventes que abran las moléculas hasta que resulten cadenas plegadas al azar. El coeficiente debe elegirse para que interprete el resultado cuando una molécula larga y flexible adopta una configuración extendida en todas direcciones de forma fortuita, más bien que como el resultado de fuerzas que produzcan un apelotonamiento compacto o especies extendidas rígidas. Se pueden conseguir solventes apropiados que produzcan cadenas plegadas al azar por adición de especies polares de elevada concentración, como detergentes, urea, clorhidrato de guanidina, a una solución acuosa de la proteína o el polipéptido. Si la proteína primaria contiene uniones cruzadas de disulfuro, puede romperse por adición de una cantidad pequeña de un agente reductor como ß-mercaptoetanol.

Para una gran variedad de polipéptidos y proteínas en estos disolventes, Tanford ha mostrado que se puede establecer una correlación empírica entre la viscosidad intrínseca y un número de restos del aminoácido, como los que se ven en la **Tabla 13-V**. La ecuación adecuada es:

$$[\eta] = 0{,}732n^{0.656} \qquad (13\text{-}61)$$

donde n es el número de restos de aminoácido. Esta expresión, aparentemente aplicable a proteínas que tengan forma de cadenas plegadas al azar, también puede ser válida para los polipéptidos en un gran margen de tamaños, como para fragmentos grandes de miosina con unos 3000 restos. De esta forma, las medidas de viscosidad de soluciones que transforman las proteínas a configuraciones en cadena plegada al azar pueden relacionarse de forma nuy sencilla con el tamaño del polipéptido o de la proteína.

Un cambio en la forma de las moléculas de proteína va acompañado generalmente de la desnaturalización de la misma. Por ejemplo, el cambio de forma puede transformar una configuración globular en una cadena plegada al azar. Entonces es de esperar que la viscosidad intrínseca varíe desde un valor pequeño, del orden de 3 ó 4, a valores elevados como los que aparecen en la **Tabla 13-V**.

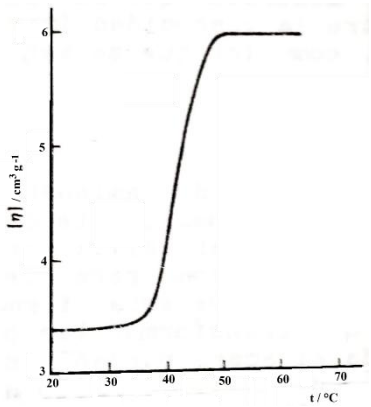



Figura 13-36: Variación de la viscosidad intrínseca de la ribonucleasa a pH 2,8, mediante desnaturalización térmica.

Tabla 13-V
Viscosidades intrínsecas de las proteínas en solución 6 M de clorhidrato de guanidina y 0,1 M de ß-mercaptoetanol

| Proteína | Masa molecular | n | [η] $cm^3/g$ |
|---|---|---|---|
| insulina | 297 | 26 | 6,1 |
| ribonucleasa | 13680 | 124 | 16,6 |
| hemoglobina | 15500 | 144 | 18,9 |
| mioglobina | 17200 | 153 | 20,9 |
| ß-lactoglobulina | 18400 | 162 | 22,8 |
| quimiotripsinógeno | 25700 | 245 | 26,8 |
| gliceraldehído 3- fosfato deshidrogenasa | 36300 | 331 | 34,5 |
| pepsinógeno | 40000 | 365 | 31,5 |
| aldolasa | 40000 | 365 | 35,3 |
| seroalbúmina | 69000 | 627 | 52,2 |
| tiroglubulina | 165000 | 1500 | 82 |
| miosina | 197000 | 1790 | 92,6 |

El valor de [η] a baja temperatura es típico de una proteína globular compacta. El aumento indica un gradual despliegue de la molécula a temperaturas superiores.

Como todo esto sugiere, la medición de la viscosidad es un medio conveniente para estudiar la desnaturalización de las proteínas. El efecto que provoca el calentamiento sobre la ribonucleasa puede servir de ejemplo. El cambio abrupto que experimenta la viscosidad alrededor de los 40 °C, como se observa en la **Figura 13-36**, indica un parcial despliegue de la globulina compacta que existe a bajas temperaturas. El proceso es reversible. A medida que la temperatura desciende, la curva de viscosidad desciende y la forma globular original se recupera.

## DIFUSION

Las sustancias difunden espontáneamente desde regiones de alto potencial químico a otras de bajo potencial, como por ejemplo la difusión desde una solución concentrada hacia otra más diluída o hacia el solvente puro. La fuerza que origina esta difusión es la diferencia de potencial químico. El coeficiente de difusión se define como función del gradiente de concentración dc/dx, en donde c es la concentración y x la distancia. De acuerdo con la ***primera ley de Fick***, el flujo **J** de una sustancia a través de un plano perpendicular a la dirección de difusión es directamente proporcional al gradiente de concentración:

$$J = - D(dc/dx) \qquad (13\text{-}62)$$

donde D es el coeficiente de difusión, una constante para el material que difunde, dependiente de la temperatura. El flujo J es la cantidad de sustancia difundida por unidad de tiempo a través del área unitaria, y se expresa en

$kg.m^{-2}s^{-1}$. Esta ecuación es análoga a las del flujo de carga eléctrica (el cual es proporcional al gradiente de potencial, de acuerdo con la ley de Ohm). Si el gradiente de concentración se expresa en $kg.m^{-4}$, entonces D se expresa en $m^2s^{-1}$. El coeficiente de difusión del KCl en solución acuosa muy diluida a 25 °C es igual a $199x10^{-11}$ $m^2s^{-1}$, y para la sacarosa es de $52,3x10^{-11}$ $m^2s^{-1}$. A medida que la partícula que difunde es más grande o más irregular, D se hace menor. En la **Tabla 13-VI** pueden verse los coeficientes de difusión de diversas proteínas.

Tabla 13-VI

Constantes físicas de algunas proteínas en agua a 20 °C.

| Proteína | s (s) | D ($m^2s^{-1}$) | v ($cm^3g^{-1}$) | M ($g.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| insulina de ternera | $1,7x10^{-13}$ | $14\ x10^{-11}$ | 0,72 | 12000 |
| lactoalbúmina | $1,9\ x10^{-13}$ | $10,6\ x10^{-11}$ | 0,75 | 17400 |
| ovoalbúmina | $3,6\ x10^{-13}$ | $7,8\ x10^{-11}$ | 0,75 | 44000 |
| seroalbúmina | $4,3\ x10^{-13}$ | $6,15\ x10^{-11}$ | 0,735 | 64000 |
| seroglobulina | $4,3\ x10^{-13}$ | $4,0\ x10^{-11}$ | 0,75 | 167000 |
| ureasa | $18,6\ x10^{-13}$ | $3,4\ x10^{-11}$ | 0,73 | 490000 |
| virus del mosaico del tabaco | $185\ x10^{-13}$ | $0,53\ x10^{-11}$ | 0,72 | 40000000 |

La interpretación de la mayoría de los experimentos de difusión está basada en la segunda ley de Fick, obtenida a partir de la primera ley de Fick al introducir el concepto de la conservación de masa para eliminar el flujo J. En el experimento de difusión hipotético de la **Figura 13-37**, la cantidad de material que cruza el plano por x en el tiempo $\partial t$ es $J\partial t$, mientras que la cantidad que sale a través del plano por $x + \partial x$ en el mismo tiempo será:

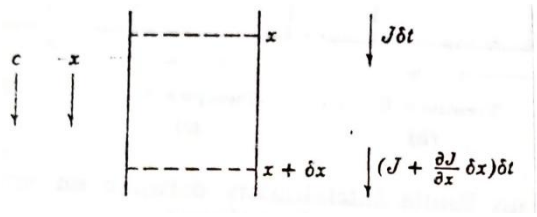



**Figura 13-37**: Tubo de área de sección unitaria en el cual se efectúa transporte por difusión.

$$(J + \frac{\partial J}{\partial x}\partial x)\,\partial t \qquad (13\text{-}63)$$

La ganancia neta en la cantidad de material difundido entre estos dos planos hipotéticos puede expresarse en función del cambio de concentración en el volumen $\partial x$ y en función de la diferencia entre estas dos cantidades de material transportado:

$$\partial c\partial x = J\partial t - (J + \frac{\partial J}{\partial x}\partial x)\,\partial t = -\frac{\partial J}{\partial x}\partial x\partial t \qquad (13\text{-}64)$$

y en el límite, cuando las distancias y los tiempos tienden a cero:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}(-D\partial c/\partial x) \qquad (13\text{-}65)$$

por introducción de la 13-62. Si el coeficiente de difusión se supone independiente de la concentración, entonces queda:

$$\partial c/\partial t = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (13\text{-}66)$$

que se conoce como ***segunda ley de Fick***.

Los coeficientes de difusión pueden medirse de diferentes formas. Los métodos más ampliamente empleados son aquéllos en los que se forma una separación precisa entre la solución y el solvente, según se ve

en la **Figura 13-38**.

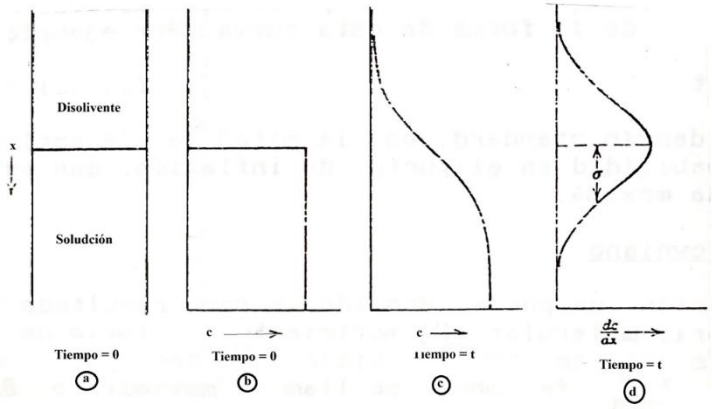



**Figura 13-38** : Difusión de un límite inicialmente definido en una celda de sección transversal uniforme.

Si se grafica la concentración en el eje de las abscisas con respecto a la altura de la celda en el eje de ordenadas, inicialmente tiene la forma indicada en (b). Posteriormente este límite se difundirá y la concentración variará con la altura como se ilustra en (c). En lugar de un cambio abrupto en la concentración, existe uno gradual. Cuando el soluto es una sustancia coloreada, su concentración puede determinarse fotométricamente en función de la altura. Uno de los métodos comúnmente empleados para la determinación de D está basado en la medida de la desviación de la luz causada por el gradiente del índice de refracción, asociado al gradiente de concentración. Puesto que la desviación del rayo luminoso es proporcional al gradiente de índice de refracción, $d\eta/dx$, la curva obtenida con el sistema óptico de Schlieren tiene la forma indicada en (d). Esta curva tiene la forma de la curva de Gauss si D es independiente de la concentración.

Para obtener la ecuación correspondiente a las concentraciones en función de la distancia y del tiempo, en el experimento ilustrado en la **Figura 13-38**, la ecuación 13-66 se integra con las siguientes condiciones: cuando t = 0, c = $c_o$, para x > 0; y c = 0 para x < 0; y cuando t >0, c tiende a $c_o$ mientras x tiene a infinito, y c tiende a 0 cuando x tiende a menos infinito. El resultado es:

$$c = \frac{c_o}{2}\left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-ß^2} dß\right) \qquad (13\text{-}67)$$

donde el término integral es la función de error de Gauss, que está tabulada. La ecuación derivada en la **Figura 13-38d** es:

$$\partial c/\partial x = \frac{c_o}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x2/4Dt} \qquad (13\text{-}68)$$

El coeficiente de difusión puede ser calculado de varias maneras a partir de la forma de esta curva. Por ejemplo,

$$D = \sigma^2/2t \qquad (13\text{-}69)$$

donde σ, el desvío standard, es la mitad de la amplitud de la curva de probabilidad en el punto de inflexión, que está a 0,606 de la ordenada máxima.

## MOVIMIENTO BROWNIANO

La difusión se puede considerar como resultado del movimiento aleatorio molecular. El movimiento aleatorio de las partículas grandes (aunque no demasiado grandes) puede observarse directamente. Este fenómeno se llama ***"movimiento Browniano"***, porque fué observado en 1827 por el botánico inglés Robert Brown al estudiar los granos de polen al microscopio.

El movimiento browniano de partículas demasiado pequeñas para ser observadas en el microscopio puede ser estudiado con el ultramicroscopio. En un ultramicroscopio, un rayo potente de luz se enfoca dentro

de la solución coloidal, y esta región de la solución se observa con un microscopio perpendicular al rayo de luz. Si las partículas tienen un índice de refracción lo suficientemente distinto del medio, es posible ver manchas de luz aun cuando las partículas estén, por su tamaño, por debajo del poder de resolución del microscopio.

Einstein probó que el promedio de los desplazamientos al cuadrado en una dirección particular $<\Delta x^2>$ está relacionado con el coeficiente de difusión por:

$$D = \frac{<\Delta x^2>}{2\Delta t} \qquad (13\text{-}70)$$

en donde $\Delta t$ es el tiempo entre observaciones sucesivas de la coordenada x.

**RELACIÓN ENTRE EL COEFICIENTE FRICCIONAL Y EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN**

La fuerza que ocasiona la difusión es el gradiente negativo del potencial químico, y la fuerza opuesta es el coeficiente de fricción *f* multiplicado por la velocidad *v*. Por consiguiente, si el potencial químico cambia sólo en la dirección x, entonces:

$$N_A f v = -d\mu/dx \qquad (13\text{-}71)$$

A cualquier nivel de una celda de difusión, el flujo J es igual a la velocidad *v*, multiplicada por la concentración c. Despejando *v* de la ecuación anterior, se tiene:

$$J = v.c = -\frac{c\,d\mu}{N_A.f.dx} \qquad (13\text{-}72)$$

Si la solución es ideal, $\mu = \mu° + RT \text{ Ln } c$, de modo que reemplazando en la anterior ecuación:

$$J = -\frac{RT\,dc}{N_A f\,dx} \qquad (13\text{-}73)$$

y comparándolo con la primera ley de Fick:

$$J = -D\frac{dc}{dx} = -\frac{RT\,dc}{N_A f\,dx} \qquad (13\text{-}74)$$

se obtiene la ecuación de Einstein:

$$D = \frac{RT}{N_A.f} \qquad (13\text{-}75)$$

Si las partículas que difunden son esféricas, el coeficiente friccional *f* está dado por la ecuación de Stokes:

$$f = 6\pi\eta r \qquad (13\text{-}76)$$

donde $\eta$ es el coeficiente de viscosidad del medio y r el radio de la partícula, de modo que introduciendo en la 13-75, y reemplazando $k_B = R/N_A$, se tiene la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (13\text{-}77)$$

El radio de la partícula esférica puede relacionarse con le peso molecular de la misma con la relación:

$$\frac{M\bar{v}}{N_A} = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (13\text{-}78)$$

donde $\bar{v}$ es el volumen específico parcial.

**COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE UN ION TRAZADOR**

El coeficiente de difusión de un ion trazador, o coeficiente de autodifusión, es el coeficiente de difusión de dicho ion cuando se difunde por sí mismo en una solución de los mismos iones, sin que haya un gradiente de concentración. Puede ser calculado por la movilidad iónica, al recordar que:

$$f.v = ZeE \quad \text{(ec. 10-20)} \rightarrow f = \frac{ZeE}{v} = \frac{Ze}{u}$$

y reemplazando en la 13-75:

$$D = \frac{uRT}{ZN_Ae} = \frac{uRT}{ZF} \qquad (13\text{-}79)$$

y recordando la relación entre la movilidad iónica y la conductividad equivalente iónica:

$$\lambda = F.u \rightarrow D = \frac{\lambda RT}{Z F^2} \qquad (13\text{-}80)$$

## DIFUSIÓN DE ELECTRÓLITOS

El coeficiente de difusión de un electrólito a dilución infinita puede calcularse partiendo de las movilidades límites de los iones componentes. Los dos iones deben difundirse a la misma velocidad ya que la solución tiene que permanecer eléctricamente neutra, a cualquier nivel, en la celda de difusión. Puede demostrarse que, para un electrólito binario, el coeficiente de difusión a dilución infinita está determinado por:

$$D_o = \frac{2u_+u_-RT}{(u_+ + u_-)F} \qquad (13\text{-}81)$$

donde $u_+$ y $u_-$ son las movilidades iónicas a dilución infinita del catión y del anión, respectivamente.

## SEDIMENTACION

Cuando las partículas están suspendidas en un medio de densidad inferior tienden a sedimentarse bajo la influencia del campo gravitatorio terrestre. Cuando la fuerza friccional equilibra a la gravitatoria, las partículas sedimentan a velocidad uniforme.

Puesto que sólo las partículas coloidales más grandes y densas se sedimentan bajo la influencia del campo terrestre de gravitación, se han diseñado las centrífugas para producir campos más poderosos. Se han diseñado ultracentrífugas lo suficientemente poderosas para hacer que se sedimenten a velocidades mensurables moléculas tan pequeñas como las de sacarosa. ***T. Svedberg*** fue el pionero en el desarrollo de las ultracentrífugas, que definió como centrífugas adaptadas para mediciones cuantitativas de la sedimentación, sin interferencia de convecciones y vibraciones. Existen dos tipos de experimentos con la ultracentrífuga:

(1) aquéllos en que se mide la velocidad de sedimentación de un componente de la solución del medio (velocidad de sedimentación), y
(2) aquéllos en los que se determina la redistribución de las moléculas en el estado de equilibrio (equilibrio de sedimentación).

La aceleración en un campo centrífugo es igual a $a = \omega^2 r$, en donde $\omega$ es la velocidad angular de la centrífuga en radianes por segundo (es decir, $2\pi$ veces el número de revoluciones por segundo) y r es la distancia al centro de rotación. Las centrífugas en las cuales r es del orden de 6 cm, trabajan comúnmente a 60.000 rpm o 1000 rps, y consecuentemente la aceleración es:

$$\omega^2 r = (2\pi x 1000\ s^{-1})^2 (0{,}06\ m) = 2{,}36 x 10^6\ m.s^{-2}$$

Puesto que la aceleración de la gravedad terrestre es $g = 9{,}80\ m.s^{-2}$, la aceleración de la centrifuga será de 240.000 g.

La solución que va a ser estudiada a la velocidad de la ultracentrífuga se coloca en una celda con ventanas de cuarzo grueso o zafiro. La celda tiene forma de un sector cuando se observa perpendicularmente al plano de rotación del rotor de la centrífuga, puesto que la sedimentación tiene lugar radialmente (**Figura 13-39**). Mientras se sedimenta el componente de mayor peso molecular, en la solución, se observa una capa móvil, detrás de la cual sólo existe el solvente. El movimiento de esta capa en la celda puede observarse mediante el

sistema óptico de Schlieren, que detecta gradientes de índice de refracción. La **Figura 13-40** muestra un diagrama de Schlieren de un experimento de ultracentrifugación a 50.400 rpm con la enzima fumarasa. La segunda y tercera fotografias fueron tomadas después de 35 y 70 minutos de la primera. Si hubiera habido componentes adicionales con diferentes velocidades de sedimentación, se observarían otros picos en el diagrama, como los de la **Figura 13-41.** Por consiguiente, la ultracentrífuga resulta útil en el análisis de mezclas complejas tales como el plasma sanguíneo.

La velocidad de sedimentación, dr/dt, dividida por la aceleración centrífuga, $\omega^2 r$, se denomina ***coeficiente de sedimentación*** **s:**

$$s = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} \qquad (13\text{-}82)$$

Los coeficientes de sedimentación de las proteínas están comprendidos entre $(1\text{-}200)\times10^{-13}$ s, y ***la unidad $10^{-13}$ s se denomina Svedberg.***

Si el límite se encuentra en $r_1$ cm del eje de rotación de la centrífuga en el tiempo $t_1$, y en $r_2$ en $t_2$, el coeficiente de sedimentación puede calcularse a partir de:

$$s = \frac{1}{\omega^2(t_2-t_1)} \mathrm{Ln}(r_2/r_1) \qquad (13\text{-}83)$$

que se obtiene integrando la ecuación 13-82.

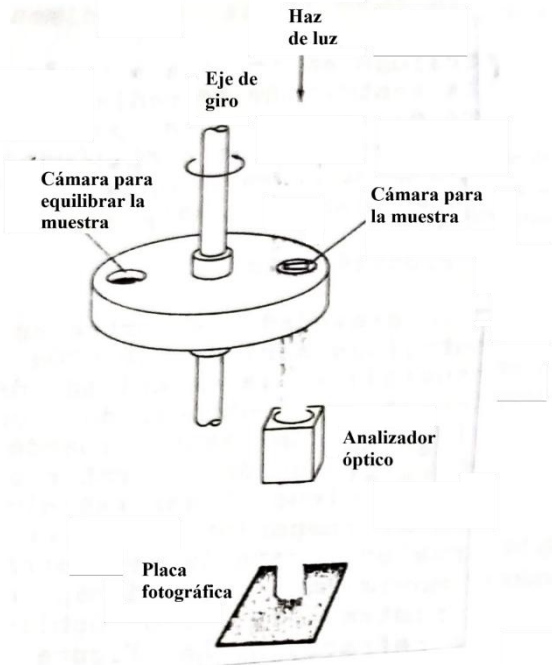



Figura 13-39: Aspectos fundamentales de una experimento ultracentrífuga.

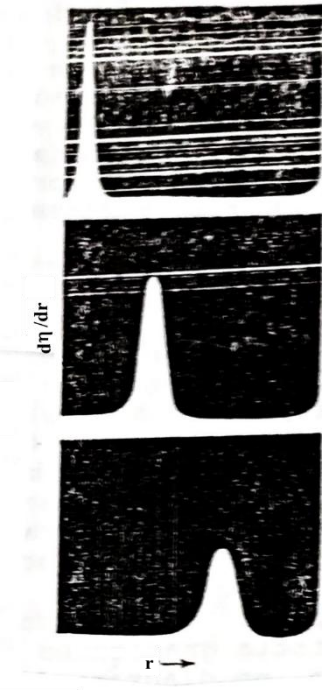



**Figura 14-40**: Modelos de Schlieren en un de ultracentrifugación con fumarasa a 50400 rpm. Las fotografías inferiores fueron tomadas 35 y 70 minutos después de la primera. La proteína está disuelta en una solución reguladora de fosfato a pH = 6,8.

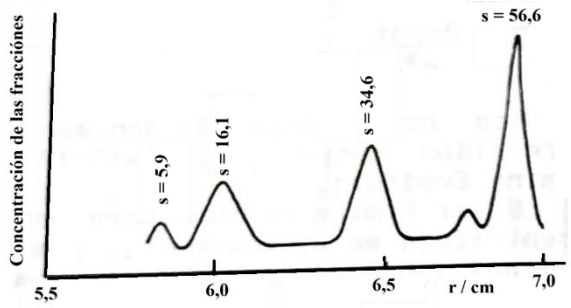



**Figura 14-41**: Separación de hemocianina de límulus en fracciones con diferentes constantes de sedimentación, expresadas en Sverdbergs. La aceleración fue de 120000 g y el tiempo de trabajo a plena velocidad, de 35 minutos.

El coeficiente de sedimentación no puede utilizarse independientemente para determinar el peso molecular del componente que se sedimenta, a menos que las moléculas sean esféricas. Si se determinan los coeficientes de sedimentación y de difusión, puede calcularse el peso molecular sin importar la forma. La ecuación en que se basa este cálculo se deduce igualando la fuerza del campo centrífugo sobre la partícula con la fuerza de fricción, $f(dr/dt)$, donde $f$ es el coeficiente friccional de la molécula y dr/dt es la velocidad de sedimentación. La fuerza del campo rotacional sobre una partícula de masa m (= $M/N_A$) y volumen específico v, suspendida en un medio de densidad δ, es:

$$m(1 - \bar{v}.\delta)\omega^2 r = f\frac{dr}{dt} \qquad (13\text{-}84)$$

donde $(1-\bar{v}\delta)$ se denomina factor de flotación.

La molécula o partícula se acelerará por el campo rotacional hasta que su velocidad sea tal que la fricción sea igual a la fuerza del campo, momento en que se cumple la igualdad anterior, pudiéndose despejar de alli el coeficiente de sedimentación:

$$\frac{dr/dt}{\omega^2 r} = s = \frac{m(1 - \bar{v}\delta)}{f} = \frac{M(1 - \bar{v}\delta)}{N_A.f} \qquad (13\text{-}85)$$

Puesto que la velocidad de sedimentación es tan baja que no existe orientación apreciable en las moléculas, se considera que el coeficiente de fricción que interviene en la sedimentación es el mismo que en la difusión, de modo que al sustituir en la 13-84 $f$ por el deducido a partir de la ecuación de Einstein (13-74) se obtiene:

$$D = \frac{RT}{N_A f} \rightarrow f = \frac{RT}{DN_A} \rightarrow M = \frac{RTs}{D(1 - v\delta)} \qquad (13\text{-}86)$$

Para calcular el peso molecular basándose en los valores determinados de s y D, es necesario corregir a los coeficientes de sedimentación y de difusión a la misma temperatura, usualmente 20 °C, y si s y D dependen en forma apreciable de la concentración, corregir a concentración cero. En la **Tabla 13-VI** pueden observarse algunos valores de s , D y M obtenidos para proteínas.

En un experimento de ***ultracentrifugación en el punto de equlibrio,*** se continúa la centrifugación hasta que la tendencia de las moléculas a sedimentarse esté compensada por la tendencia a la difusión hacia la región de menor concentración. Puesto que esta redistribución en la solución es un fenómeno de equilibrio, la relación entre las concentraciones a dos niveles y el peso molecular podría obtenerse mediante métodos termodinámicos. En las soluciones ideales, el peso molecular se calcula mediante la ecuación:

$$M = \frac{2RT \, Ln \, (c_2/c_1)}{(1 - v\delta)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)} \qquad (13\text{-}87)$$

en donde $c_1$ es la concentración a la distancia $r_1$ del eje de rotación, $c_2$ es la concentración a la distancia $r_2$, ω la velocidad angular del rotor y δ es la densidad de la solución. Se emplean métodos ópticos para determinar $c_1$ y $c_2$.

# 14
# FOTOQUIMICA

## INTRODUCCION

Las reacciones químicas pueden dividirse en dos tipos: térmicas y fotoquímicas. Las ***reacciones térmicas*** son aquellas que se estudiaron en los capítulos precedentes. En éstas intervienen átomos y moléculas en sus estados electrónicos fundamentales. Por definición, una ***reacción fotoquímica*** sólo tiene lugar en presencia de luz, la cual suele fluctuar de la región visible y UV a la radiación de alta energía tal como la de los rayos X y rayos γ. Antes de que pueda ocurrir la reacción fotoquímica, las moléculas reaccionantes primero deben estar electrónicamente excitadas por radiación.

La fotoquímica comprende entonces el estudio de las reacciones químicas efectuadas por la absorción de la luz. Sólo la radiación que es absorbida puede producir un cambio químico.

En lo que sigue, se representa hυ (h = constante de Planck = 6,626 070 15 × $10^{-34}$ J/s, υ = frecuencia de la radiación electromagnética) como un fotón o cuanto de energía electromagnética; X• como un radical libre, es decir, una especie X con un electrón desapareado, y X* como una especie X excitada, es decir, con energía superior a la fundamental.

## MOLECULAS EN EL ESTADO FUNDAMENTAL

Las relaciones energéticas entre una molécula diatómica y sus átomos componentes se puede describir mediante una curva de energía potencial de Morse. El la **Figura 14-1** se muestra la varación de energía potencial en función de la distancia internuclear de un par de átomos de yodo. Una curva de Morse es una representación empírica, pero debe coincidir casi perfectamente con las soluciones que las ecuaciones de la mecánica cuántica dan para el sistema.

Las moléculas estables existen en el mínimo de la curva. la reducción de la distancia interatómica provoca una situación inestable debido a que los núcleos y las nubes de carga electrónica son forzadas a permanecer demasiado juntas.

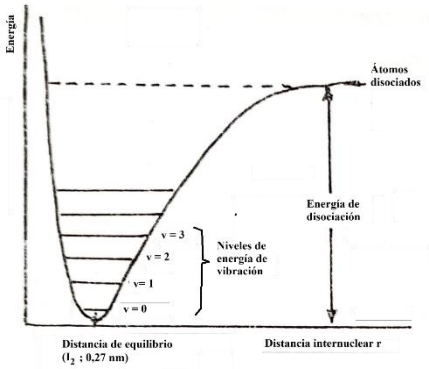



**Figura 14-1**: Curva de Morse para moléculas diatómicas.

Por alargamiento del enlace se tiene otra situación de inestabilidad, en que se reduce la fuerza del enlace químico. A distancias internucleares muy grandes, se tienen dos átomos totalmente separados que energéticamente son inestables con respecto a la formación de la molécula.

Los niveles energéticos correspondientes a los diversos estados de vibración del enlace pueden superponerse en la curva, como líneas horizontales igualmente separadas. Los extremos de las líneas representan la amplitud de estiramiento y compresión del enlace por vibración. A temperaturas normales, la mayor parte de las moléculas se encuentran en su estado vibracional de mínima energía o fundamental; pero, aún en este estado, existe una ligera vibración. Puede obtenerse un exceso de energía vibracional por colisiones con otras moléculas. la disociación térmica ocurre cuando, por colisión, la molécula adquiere energía vibracional, asciende a niveles vibracionales superiores y se convierte en vibracionalmente excitada, hasta que tiene la energía suficiente para disociarse en átomos. Para una molécula de HCl, pero no para la de $I_2$, la molécula también puede obtener energía vibracional por absorción de radiación infrarroja. Esto ocurre solamente con moléculas que tienen momentos dipolares cuyo módulo puede cambiarse al modificar la longitud del enlace.

Hay una serie de niveles rotacionales asociados a cada nivel de vibración.

## MOLECULAS ELECTRONICAMENTE EXCITADAS

Cuando una molécula absorbe un fotón de luz visible o ultravioleta (UV), alcanza un estado de excitación electrónica. Hay un gran número de estos estados de excitación, pero normalmente sólo algunos, los de menor energía, pueden producirse con luz visible o en el ultravioleta cercano.

## ESTADOS ESTABLES

Cuando el $I_2$ absorbe luz de longitud de onda cercana a los 550 nm, se produce yodo electrónicamente excitado y la nueva molécula tiene una distribución electrónica modificada y un cierto contenido de energía electrónica y vibracional. Un electrón ha pasado de un orbital de baja energía a uno de mayor energía:

$$I_2 + h\nu\ (\lambda = 550\ nm) \rightarrow I_2^* \qquad (14\text{-}1)$$

La nueva molécula es estable con respecto a la disociación y tiene una curva de energía potencial con un mínimo, la curva superior en la **Figura 14-2**. Cuando la molécula excitada se encuentra en su estado vibracional de mínima energía, tiene una distancia internuclear diferente a la de la molécula normal, debido a que la fuerza del enlace es diferente. Al disociarse, la molécula excitada formaría un átomo electrónicamente excitado, $I^{\bullet}*$, y un átomo normal $I^{\bullet}$.

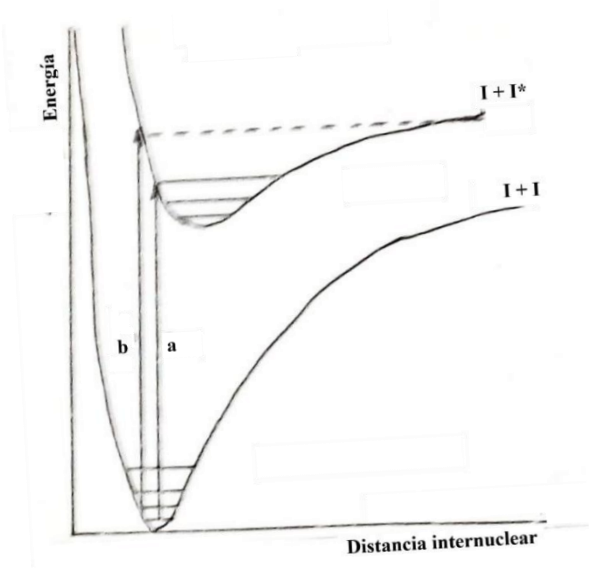



**Figura 14-2**: Curvas de potencial para una molécula con un estado estable superior. La absorción correspondiente a transiciones **a** produce un estado estable que pierde su energía por emisión de radiación electromagnética o por colisión. La absorción correspondiente a transiciones **b**, por encima del límite del estado superior, causan la disociación de la molécula.

A pesar de su mínimo energético, la molécula excitada es inestable con respecto al estado fundamental y puede volver a él, por emisión de radiación electromagnética:

$$I_2^* \rightarrow \quad I_2 + h\nu \qquad (14\text{-}2)$$

o desactivándose por colisiones. Aquí h es la constante de Planck ($h = 6{,}626\ 070\ 15 \times 10^{-34}\ Js^{-1}$) y $\upsilon$ la frecuencia de la radiación. En ausencia de colisiones, la vida media de la molécula excitada es de aproximadamente $10^{-9}$ s antes de la emisión de luz por fluorescencia.

Si se irradia yodo a 450 nm, la absorción ocurre hasta un punto en la curva superior, por encima de su límite de disociación; la molécula excitada no vibra, sino que se disocia durante el período de una vibración, aproximadamente $10^{-13}$ s:

$$I_2 + h\nu\ (\lambda = 550\ nm) \rightarrow\ I^{\bullet} + I^{\bullet}* \qquad (14\text{-}3)$$

Por encima del límite de disociación, la absorción produce ***disociación fotoquímica***.

## ESTADOS INESTABLES

Se conocen estados electrónicos inestables con respecto a la disociación; tienen curvas de energ;ía potencial de repulsión parecidas a la curva superiore de la **Figura 14-3**. Esto pasa por ejemplo con el HCl; la excitación a un estado superior causa una inmediata disociación, en ujn tiempo de $10^{-13}$ s, dando átomos de hidrógeno y de cloro.

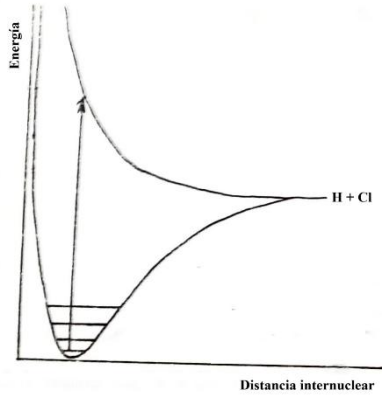



Figura 14-3: Curvas de potencial para una molécula con un estado superior inestable a la disociación.

Cuando el estado fundamental de la molécula es inestable, es posible que el estado excitado de la misma sea estable; en este caso. se invertirán las curvas de la **Figura 14-3**. Esta es la situación en las moléculas de gases inertes. El $He_2$ no existe, pero es posible producir estados excitados de $He_2$* por descargas eléctricas, cuyos espectros muestran que son estables frente a la disociación. Cuando fluorescen y llegan al estado basal se disocian inmediatamente.

## PREDISOCIACION

Para la mayoría de las moléculas, los diagramas de energía-potencial son complicados debido a la existencia de varios estados en la misma región del diagrama. En la **Figura 14-4** se muestra otro diagrama más para el yodo, pero simplificado; existe un estado superior de repulsión, cuya curva cruza a la del estado estable excitado antes mencionado.

A pesar de la fluorescencia del yodo, se ha observado que aún hay disociación de éste cuando se lo irradia en la región del espectro en donde se excita el estado estable. Se supone que cuando una molécula se excita por absorción hasta el estado superior, no solo fluoresce, sino que puede cruzar por encima del máximo **D** a la curva de repulsión y disociarse para formar átomos en estado fundamental. Esta reacción se conoce como predisociación.

La probabilidad de predisociación, que ocurre cuando las curvas se curzan, depende de la naturaleza de los estados involucrados, de tal modo que aún no es posible predecir la proporción en que ocurrirá tal reacción. la fluorescencia puede competir con la disociación, y ésta disminuirá al cambiar la longitud de onda, cuando estén excitados los niveles de vibración lejanos al punto de cruce.

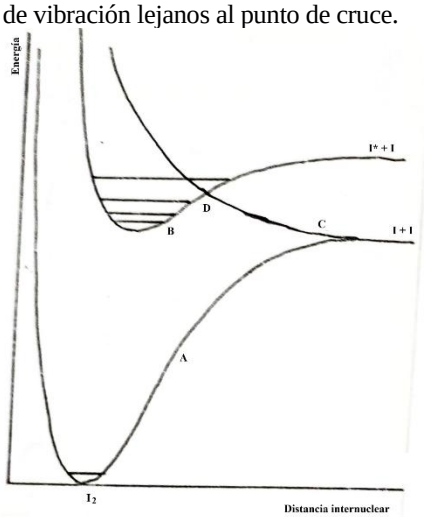



Figura 14-4: Diagrama de energía potencial simplificado para el $I_2$. La curva **A** corresponde al estado fundamental; la **B**, al estado excitado estable y la **C** al estado excitado de repulsión inestable. la predisociación

se produce por cruzamiento de la molécula del estado **B** al **C**, pasando sobre el máximo **D**.

## MOLECULAS POLIATOMICAS

## ESTADOS SINGULETE Y TRIPLETE

Los estados excitados pueden ser descritos en forma aproximada diciendo que un electrón ha pasado de un orbital ocupado en el estado fundamental a un orbital vacante en el estado fundamental. La mayoría de las moléculas tienen un número par de electrones, y en el estado fundamental los electrones tienen su spin apareado. Si los electrones tienen su spin apareado la molécula no presenta un momento angular de spin neto y a ese estado se le llama ***estado simplete o singulete***. El estado fundamental simplete se representa normalmente por $S_o$, como el que se ve en la **Figura 14-5**. En la mayoría de los procesos de absorción, la molécula es excitada a un estado simplete $S_n$.

Para cada estado simplete excitado ($S_1$ $S_2$, $S_3$ etc.), ***existe un estado triplete*** correspondiente ($T_1$, $T_2$, $T_3$ etc.). La diferencia entre los estados simplete y triplete, es que en el estado triplete los electrones no están apareados, como se ve en la **Figura 14-5**.

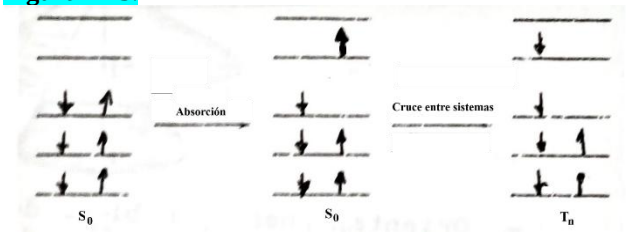



**Figura 14-5**.- Spines apareados y desapareados en los estados singuletes S y tripletes T.

El momento angular de un cuerpo rotante es un vector que tiene la dirección del eje de rotación y una magnitud igual a Iω, donde I es el momento de inercia y ω la velocidad angular. El momento angular de un electrón debido a su spin está cuantizado, de modo que cuando se somete a un campo magnético o eléctrico exterior, puede tomar sólo ciertas orientaciones con respecto a éste, siendo $L_z$ la componente del momento angular en la dirección del campo externo. Los momentos angulares rotan alrededor del eje del campo magnético externo, describiendo superfices de rotación como las mostradas en la **Figura 14-6.** El valor de $L_z$, y consecuentemente la inclinación del momento angular con respecto al campo externo, depende del número cuántico de spin s, como se ve en la **Figura 14-6.** Si s es el número cuántico de spin (que puede valer +1/2 o -1/2 para un electrón), el número cuántico de spin de una molécula es |Σs|, donde la suma de los s se hace con sus signos. El número de orientaciones posibles del momento angular de spin total es 2s + 1, así quie para s = 0 hay una sola orientación. Ello ocurre cuando todos los electrones están apareados, por eso el estado se llama ***singulete***.

Considerando que el número cuántico de spin del electrón es 1/2, el spin para un estado triplete que tiene dos electrones sin aparear es igual a 1. El vector del momento angular de spin para un estado triplete, puede adquirir una de las tres orientaciones en un campo magnético (**Figura 14-6**), de ahí la designación de estado ***triplete***.

Un estado triplete siempre tiene una energía menor que el estado singulete correspondiente. La explicación es que los dos electrones externos tienen el mismo spin, por lo que no pueden acercarse demasiado sin violar el principio de exclusión Pauli. Puesto que los electrones están muy separados se disminuye la repulsión electrónica y la energía del sistema es menor.

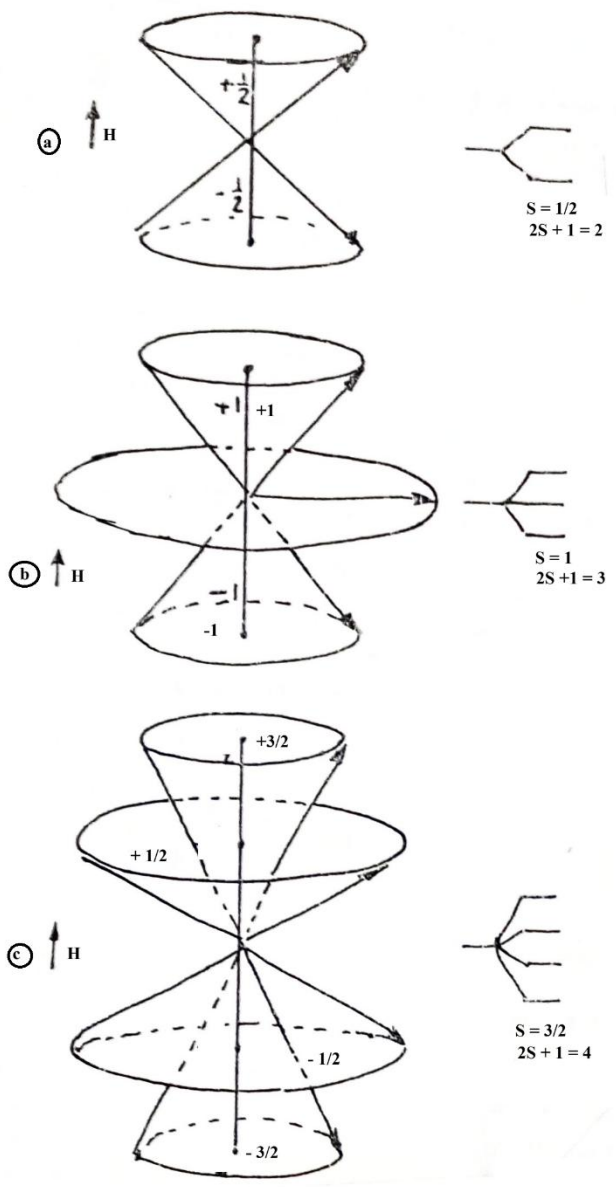



**Figura 14-6**.- Orientaciones posibles de los vectores momento angular para diversos números cuánticos de spin s; a) s = 1/2, b) s = 1 y c) s = 3/2.

## DIAGRAMA DE JABLONSKY

Para una molécula poliatómica las curvas de energía potencial (como las que se muestran en las **Figuras 14-3** y **14-4**), deben ser reemplazadas por hipersuperficies de energía potencial multidimensionales, en las cuales puede dibujarse una sección cruzada, tipo curva Morse, para la disociación de cada enlace. Esto se debe a que la variedad de los estadps vibracionales y excitados accesibles conduce a interacciones entre estados. La excitación lleva a la molécula a un punto de una superficie potencial superior y se mueve sobre esa superficie, en tanto que la molécula se halla en vibración, hasta que cruza una superficie potencial o encuentra un canal por el cual llegar a la disociación. No se dispone de superficies de potencial detalladas para ninguna molécula, pero se tiene, a través de la luminiscencia y de los estudios fotoquímicos, la visión general que se muestra en la **Figura 14-7**, conocida como diagrama de Jablonsky.

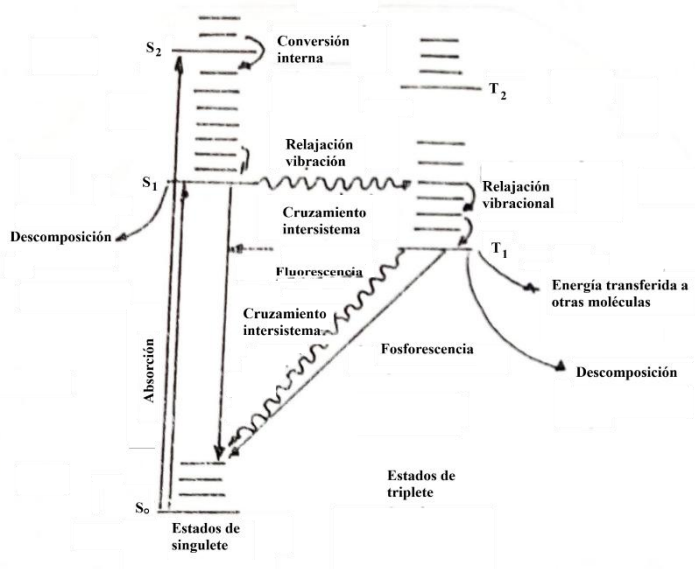



**Figura 14-7.** Diagrama de Jablonsky simplificado para una molécula. La absorción y emisión de los fotones está indicada por las líneas rectas. Las transiciones no radiantes están indicadas por líneas onduladas.

Las diferentes transiciones electrónicas posibles de una molécula se indican en la **Fig. 14-7.** En esta figura, la absorción ínicial de la radiación da como resultado la excitación a los niveles $S_1$ y $S_2$. Los estados electrónicos fundamental y excitado se muestran como líneas que representan el punto del estado de energía cero. Se muestran también algunos niveles vibracionales en cada estado electrónico; éstos sólo existen si el estado no es de repulsión. Hay dos grupos de estados, los estados singluete $S_0$, $S_1$, $S_2$,... donde los subíndices 0, 1, 2,... indican el estado fundamental, y el primero, segundo, etc. estados excitados; y los estados tripletes $T_1$, $T_2$,... etc. El diagrama se puede emplear para moléculas con un número par de electrones, los que en el estado fundamental singulete se encuentran apareados. No se aplica a radicales libres con un número impar de electrones.

En fotoquímica, el interés se concentra en los estados excitados más bajos.

## TRANSICIONES EN SISTEMAS EXCITADOS

Las moléculas que contienen átomos livianos como C, N, O, H, tienen solamente transiciones singulete a singulete.

La energía de una molécula excitada se puede disipar de tres formas (v. **Figura 14-7**) :

**1.** ***Transiciones no radiantes.*** Estos procesos no involucran la emisión de un fotón. Las diferentes transiciones no radiantes se muestran en la **Fig. 14-3** por medio de líneas onduladas.

**2.** ***Transiciones radiantes*****.** Puede presentarse fluorescencia o fosforescencia.

**3.** ***Reacciones químicas*****.**

Las transiciones no radiantes entre estados del mismo momento angular de spin ($S_2 \approx\!\!\rightarrow S_1$ o $T_2 \approx\!\!\rightarrow T_1$) son conocidas como ***conversiones internas***. En este proceso existe una transición isoenergética de un estado electrónico superior hasta un nivel vibratorio superior del estado electrónico inferior; tal proceso se efectúa en menos de $10^{-11}$ s. La conversión interna se muestra en la **Fig. 14-7** como una línea ondulada. La energía vibratoria puede ser transferida por colisiones a otras moléculas colindantes; esto se muestra en la figura como una cascada vibratoria o relajación vibracional. Como resultado de esto la energía se degrada en calor.

Las transiciones no radiantes entre los estados con momento angular de spin diferentes ($S_1 \rightarrow T_1$ o $T_1 \rightarrow S_1$) se conocen como ***cruce entre sistemas***. No existe ningún cambio de energía en estas transiciones, pero la transición es seguida por una cascada vibratoria.

## TRANSICIONES RADIANTES

La luz emitida por las moléculas activadas se conoce como ***fluorescencia o fosforescencia***, y hay dos

tipos diferentes de definición. De acuerdo con la ***definición operatoria***, la fluorescencia es una emisión de poca duración (el tiempo de duración de la fluorescencia es del orden de $10^{-8}$ s) y la fosforescencia es una emisión de larga duración (el tiempo de duración de la fosforescencia es del orden de $10^{-4}$ s o mayor). De acuerdo cón la ***definición mecanística,*** la fluorescencia resulta por una transición radiante entre estados de igual multiplícidad (por ejemplo, $S_1 \rightarrow S_o + h\nu$), y la fosforescencia es el resultado de una transición radiante entre estados de diferente multiplicidad (v. gr., $T_2 \rightarrow S_o + h\nu$). ***La duración de la fosforescencia es mayor que la de la fluorescencia porque aquélla implica la inversión del spin***. Estas transiciones están formalmente prohibidas por las reglas de selección espectroscópicas, pero sin embargo se efectúan a velocidades relativamente bajas. Puesto que los estados electrónicos tripletes, excitados, tienen una duración mayor que los estados electrónicos singuletes excitados, son a menudo las especies en las cuales se lleva a cabo la reacción química en las reacciones fotoquímicas. Las radiaciones fluorescentes y fosforescentes son de mayor longitud de onda que las de la luz excitante.

Entre las numerosas sustancias conocidas que exhiben fluorescencia puede mencionarse la fluorita, $CaF_2$ (de la cual adquirió su nombre este fenómeno), soluciones de ciertos colorantes orgánicos; la eosina, la fluoresceína, el sulfato de quinina, la clorofila, y los vapores de sodio, mercurio, yodo, y acetona. La determinación de la intensidad de la luz fluorescente es muy útil para la identificación y el análisis. Se han desarrollado colorantes fluorescentes que emiten luz visible cuando son activados por luz del ultravioleta cercano o por luz visible, presente en la luz del día, y esta luz fluorescente aunada a la luz reflejada por las pinturas coloreadas o por las ropas, da una apariencia de brillo sorprendente.

Los sólidos suelen exhibir más fosforescencia que los líquidos o los gases. Los sulfuros de las tierras alcalinas pueden mencionarse como ejemplos de estas sustancias. A menudo son necesarias impurezas para que haya fosforescencia.

Si a un estado excitado que pueda fluorescer o fosforescer se le evita hacerlo por una interacción con otro componente de la solución, a esta sustancia se le denomina ***amortiguador ("quencher")***.

## TIEMPOS DE VIDA

El tiempo de vida media de un estado dado depende de la probabilidad de que ocurran varios procesos. La emisión de adiación establece un límite superior del tiempo de vida y éste puede caracterizarse por el tiempo de vida radiativo, el cual está relacionado con la probabilidad de transición; para la fluorescencia o fosforescencia. El tiempo de vida radiativo puede medirse directamente o estimarse a partir de la absortividad.

Para las transiciones permitidas $S_1$ a $S_0$, correspondientes a flourescencia, el tiempo de vida radiativo es de aproximadamente $10^{-9}$ s. Para la transición $T_1$ a $S_0$, que corresponde a fosforescencia, el tiempo de vida puede variar entre $10^{-6}$ s hasta 1 s o más aún. El tiempo de vida real puede ser mucho menor que los valores anteriores cuando ocurre descomposición, entrecruzamiento o desactivación por colisión. La caracterización paroximada de la fluorescencia y fosforescencia por el tiempo de vida resulta inoperante para moléculas que contengan átomos pesados y para los propios átomos pesados. La probabilidad de transición también puede mejorarse disolviendo la molécula en un "***solvente de átomos pesados"***, como el yoduro de etilo, o mezclándola con una gran presión de oxígeno. En este caso, la molécula paramagnética de oxígeno perturba el estado y mejora la transición.

## REACCIONES FOTOQUÍMICAS

Una molécula excitada puede efectuar cambios químicos como son disociación, reestructuración, o reacción con otra molécula. Puede también transferir su exceso de energía a otra molécula la cual podría reaccionar a su vez. Estas reacciones se denominan ***fotosensibles.***

Las energías de activación de las reacciones químicas están generalmente comprendidas entre 48-480 kJ, por lo que son necesarias radiaciones visibles, ultravioleta o rayos X, para producir cambios químicos. La absorción de radiaciones infrarrojas y de microondas provoca cambios en los niveles de vibración y de rotación, aunque tales cambios no ocasionan reacciones químicas. La absorción de radiaciones visibles y ultravioletas por una molécula ocurre solamente en ciertas regiones del espectro, dependiendo de la estructura de la molécula.

En una molécula compleja, la energía absorbida por un grupo puede ser transportada a otras partes de la molécula y provocar una reacción en una parte distinta de la misma. Por ejemplo, la acetona, como la mayoría de las moléculas que contienen un grupo carbonilo, C=O, absorbe la luz ultravioleta cerca de los 310 nm. El enlace C=O, sin embargo, resulta muy fuerte y no se rompe, liberando oxígeno atómico. En su lugar, la energía de absorción conduce a la ruptura de un enlace adyacente C-C que es más débil, por lo tanto:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \backslash \qquad\qquad \bullet \qquad\quad \bullet \\ \quad C{=}O + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3C{=}O \\ \quad / \\ CH_3 \end{array}$$

dando radicales metilo y acetilo los cuales participan en reacciones posteriores.

Las reacciones fotoquímicas pueden clasificarse en ***procesos primarios y secundarios***. Los procesos primarios conducen a una relajación de vibración, o pérdida de energía de vibración, al chocar con otras moléculas, a fluorescencia, a fosforescencia, a isomerización y a disociación. La disociación de las moléculas excitadas puede producir intermediarios reactivos, los cuales pueden experimentar procesos secundarios de naturaleza térmica.

Los procesos primarios y secundarios se ilustrarán mediante la descomposición del yoduro de hidrógeno. En ausencia de luz, se efectúa la reacción térmica siguiente:

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Cuando se suministra luz de longitud de onda adecuada, las reacciones son

$$HI \xrightarrow{h\nu} H + I \quad \text{reacción fotoquímica (proceso primario)}$$

$$\left.\begin{array}{l} H + HI \longrightarrow H_2 + I \\ I + I \rightarrow I_2 \\ H + H \rightarrow H_2 \end{array}\right\} \quad \text{reacciones térmicas (procesos secundarios)}$$

donde hν representa los cuantos de luz que se absorben. Aun cuando los productos finales ($H_2$ e $I_2$) son los mismos en ambos casos, los mecanismos de los procesos térmicos y fotoquímico son distintos.

## RENDIMIENTO CUÁNTICO

Einstein enunció que ***en los procesas fotoquímicos primarios, cada molécula es activada por la absorción de un cuanto***. Un cuanto de luz es lo que se llama un fotón, con energía hν, donde h es la constante de Planck ($h = 6{,}6256 \times 10^{-34}$ Js) y ν la frecuencia de la radiación. En este proceso primario sencillo, debemos encontrar que el número de moléculas activadas es exactamente igual al número de fotones absorbidos; para activar un mol de sustancia, se tienen que absorber $6{,}022 \times 10^{23}$ fotones. Al número de Avogadro de fotones se le llama un ***"Einstein"***, así como al número de Avogadro de electrones se le llama un ***"Faraday"*** (F).

Es conveniente enfatizar que la ley de Einstein está enmascarada normalmente por reacciones secundarias y transiciones radiantes y no radiantes que alteran la relación 1-a-1 entre el número de fotones absorbidos y el número de moléculas en el producto ***final*** de la reacción. Algunas veces los procesos de activación son seguidos por una reacción sencilla estequiométrica que da un número entero o una fracción de mol del producto. Por otra parte, los fragmentos disociados resultantes de la absorción de luz pueden recombinarse para dar rendimientos aparentemente bajos. Además, cada molécula activada puede dar lugar a una reacción en cadena en la cual una reacción se repite muchas veces proporcionando grandes rendimientos cuánticos.

El rendimiento cuántico ϕ está dado por la ecuación

$$\phi = \frac{\text{Número de moléculas que reaccionaron químicamente}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \qquad (14\text{-}4)$$

Esta ecuación proporciona un medio muy conveniente para describir los hechos experimentales y ofrece una información valiosa para obtener conclusiones concernientes al mecanismo de la reacción.

La medición clave en estudios fotoquímicos es la estimación del rendimiento cuántico de formación de los productos y el rendimiento cuántico del consumo del reactivo. Las cantidades y su variación con las condiciones de reacción pueden servir como importantes guías para los mecanismos de la reacción y permiten advertir si el proceso en estudio es la reacción principal o únicamente una reacción secundaria.

**Ejemplo**. En la fotobromación del ácido cinámico a ácido dibromocinámico usando luz azul de 435,8 nm a 30.6°, una intensídad de luz de 14.000 ergs $s^{-1}$ produce una disminución de 0,075 milimol de $Br_2$ durante una exposición de 1105 s. La solución absorbió el 80,1% de la luz que la atravesó. Calcular el rendimiento cuántico.

$E = hc/\lambda = (6{,}62x10^{-27})(3xl0^{10})/(4{,}358x10^{-5}) = 4{,}54x10^{-12}$ erg por cuanto

Número de cuantos absorbidos = $\frac{(14.000)(0{,}801)(1105)}{4{,}54 \times 10^{-12}} = 2{,}74x1O^{18}$

Número de moléculas de $Br_2$ reaccionando = $(7{,}5x10^{-5})\ (6{,}02xlO^{23}) = 45{,}2x10^{18}$

$$\phi = \frac{45{,}2 \times l0^{18}}{2{,}74 \times 1O^{18}} = 16{,}5$$

Alternativamente, una reacción fotoquímica puede analizarse en términos de formación de producto. Considérense las reacciones

$$A \xrightarrow{h\nu} A^*$$

$$A^* \xrightarrow{k_1} A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{producto}$$

donde A es el reactivo y A* el intermediario reactivo. Si se cumplen las condiciones del estado estacionario, entonces:

velocidad de formación de A* = velocidad de eliminación de A*

$= k_1[A^*] + k_2[A^*]$

La eficiencia de formación de producto $\phi_p$ está dada por

$\phi_p$ = velocidad de formación del producto / Velocidad total de eliminación de A*

$$= \frac{k_2[A^*]}{k_1[A^*] = k_2[A^*]} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \qquad (14\text{-}5)$$

Es importante darse cuenta de que $\phi$ y $\phi_p$ no están fundamentalmente relacionadas. Dos reacciones pueden tener eficiencias fotoquímicas muy semejantes, pero sus constantes de velocidad pueden diferir notablemente. Considérense las descomposiciones fotoquímicas siguientes:

$$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5COCH_3 + CH_2{=}CH_2$$

$\phi = 0{,}40$ $k = 3x10^6\ s^{-1}$

$$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{k} CH_3COCH_3 + CH_2{=}CH\text{-}CH_3$$

$\phi = 0{,}38$ $k = 1x10^9\ s^{-1}$

El rendimiento cuántico de unas cuantas reacciones fotoquímicas se detalla en la **Tabla 14-I**.

**Tabla 14-I**

Rendimiento cuántico de las reacciones fotoquímicas a temperatura ambientes

| Reacción | λ aproximado nm | Φ aproximado . |
|---|---|---|
| 1.-$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ | 300-280 | 2 |
| 2.-$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 0{,}5O_2$ | 300-250 | 1 |
| 3.-$C_{14}H_{10} \rightarrow 0{,}5(C_{14}H_{10})_2$ | <360 | 1-0 |
| 4.-$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ | >435 | 0 |
| | 366 | 2 |
| 5.-$CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4 (+ C_2H_6 + H_2)$ | 310 | 0,5 |
| | 253,7 | 1 |
| 6.-$(CH_3)_2CO \rightarrow CO + C_2H_6 (+ CH_4)$ | <330 | 0,2 |
| 7.-$NH_3 \rightarrow 0{,}5N_2 + 1{,}5H_{22}$ | 210 | 0,2 |
| 8.-$H_2C_2O_4 (+UO_2^{2+}) \rightarrow CO + CO_2 + H_2O (+UO_2^{2+})$ | 430-250 | 0,5-0,6 |
| 9.-$2NO^{3-} \rightarrow 2NO^{2-} + O_2$ | 300-250 | 0,01-0,3 |
| 10.-$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ | 400 | 105 |
| 11.-$Br_2 + C_6H_5CH{=}CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHBrCHBrCOOH$ | <550 | 1-100 |
| 12.-$C_2H_2 \rightarrow (1/n)(C_2H_2)_n$ | 200 | 7 |
| 13.-$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ | 400-436 | 1000 |

La **reacción 1** de la tabla es una de las reacciones fotoquímicas más exactas, y tiene el mismo valor de ϕ desde λ = 280 nm hasta 300 nm, a bajas o altas presiones, en estado líquido o en solución en hexano. El proceso primario HI + hν = H + I, es seguido por las reacciones H + HI = $H_2$ + I e I + I = $I_2$, obteniéndose por lo tanto dos moléculas de HI descompuestas por cada fotón absorbido. La **reacción 2** tiene un rendimiento cuántico igual a la unidad. La **reacción 3** tiene inicialmente un rendimiento cuántico de la unidad, pero la reaccíón térmica reversible lo reduce a medida que el producto se acumula. En la **reacción 4** a 366 nm, el rendimiento cuántico es 2 si se hace la corrección por la interferencia interna del $N_2O_4$ el cual absorbe alguna luz a 366 nm. Las reacciones son $NO_2$ + hν = $NO_2$*, $N0_2$* + $NO_2$ = 2N0 + $O_2$ en donde el asterisco indica una molécula excitada. A mayores longitudes de onda el espectro es de tipo diferente, y a 435 nm y longitudes de onda mayores no ocurren más reacciones aunque la radiación sea absorbida.

La **reacción 5** muestra un rendimiento cuántico mayor a longitudes de onda cortas. Esta reacción es interesante porque a 300 °C ϕ tiene un valor de más de 300, indicando que los radicales libres que son producidos primariamente por la absorción de la luz, son capaces de propagar una reacción en cadena a temperaturas mayores. A temperatura ambiente, las reacciones que intervienen en la cadena no son lo suficientemente rápidas para ser registradas. Los productos expresados entre paréntesis están también presentes, pero en pequeña cantidad.

En la **reacción 6**, la reacción primaria probablemente es $CH_3COCH_3$ + hν = $CH_3^{\bullet}$ + $^{\bullet}COCH_3$. El radical acetilo puede entonces descomponerse en CO y $CH_3^{\bullet}$, o puede reaccionar con un $^{\bullet}CH_3$ para dar nuevamente acetona. A temperatura ambiente se forma diacetilo $(COCH_3)_2$.

En la fotólisis del amoníaco**, reacción 7**, los átomos de hidrógeno se separan, y el bajo rendimiento es debido probablemente a la recombinación parcial de los fragmentos. El rendimiento cuántico varía con la presión y alcanza su máximo a 80-90 mm de mercurio.

La **reacción 8** ilustra una reacción fotosensible (v. más adelante). La **reacción 9** es compleja y depende del pH de la solución. El rendimiento cuántico es mayor a longitudes de onda menores. La **reacción 10** es el ejemplo mejor conocido de una reacción en cadena y es una de las cadenas más largas. El oxígeno y algunas otras sustancias actúan como inhibidores por combinación con los átomos de cloro o de hidrógeno, y por lo tanto, detienen la propagación de la cadena y reducen el rendimiento cuántico.

La adición de bromo al ácido cinámico, **reacción 11**, constituye una reacción en cadena, dependiendo la longitud de la cadena de la temperatura, de la concentración de bromo, y de la cantidad de oxígeno disuelto. La reacción puede dividirse en el proceso primario, el cual no es afectado por la temperatura, y la reacción térmica subsiguiente, la cual tiene un elevado coeficiente de temperatura. Cuando se elimina el oxígeno, el rompimiento de las cadenas es menos frecuente, y el rendimiento cuántico resulta del orden de cien o mayor.

La polimerización del acetileno, **reacción 12**, para formar una sustancia insoluble llamada cupreno, es afectada por la luz ultravioleta, con un rendimiento cuántico de cerca de 7, mostrando que el proceso primario es seguido por una reacción en cadena corta.

El rendimiento cuántico de la **reacción 13** varía con las presiones del monóxido de carbono y del cloro y, como todas las reacciones en cadena, es muy sensible a las impurezas.

## EL ESPECTRO DE ACCIÓN

Se debe destacar que suele obtenerse información muy útil al considerar las especies responsables de los procesos fotoquímicos y fotobiológicos si se mide la efectividad o respuesta del sistema en función de la longitud de onda de la luz empleada.

Este procedimiento da origen al ***espectro de acción***. En general, si un sistema simple sólo contiene un tipo de molécula, el espectro de acción debe, y así es, asemejarse bastante al espectro de absorción. En un sistema biológico, suele haber varios compuestos diferentes que absorben fuertemente la radiación incidente en el intervalo de longitud de onda de interés. Las moléculas a las que se debe la reacción fotoquímica pueden estar presentes en concentraciones muy bajas, de modo que sus espectros de absorción no siempre pueden detectarse con facilidad. Sin embargo, su presencia puede descubrirse registrando el espectro de acción en lugar del espectro de absorción usual (**Fig. 14-8**).

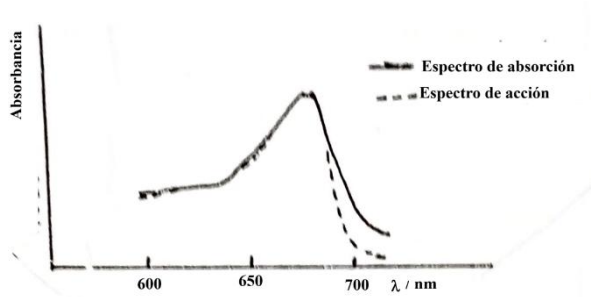



**Fig. 14-8** Comparación del espectro de absorción y el espectro de acción del alga unicelular chlorella. La eficiencia fotosintética (medida por el desprendimiento de oxígeno) de la luz de diferentes longitudes de onda (espectro de acción) es casi paralela al espectro de absorción de las moléculas de clorofila. La discrepancia a aproximadamente 700 nm se conoce con el nombre de "caída roja", la cual se estudiará en la fotosíntesis. Esta comparación sugiere en forma abrumadora que la clorofila desempeña una función clave en la fotosintesis.

## MEDICIONES EXPERIMENTALES

En las investigaciones fotoquímicas resulta necesario trabajar con luz que sea monocromática y de intensidad regulada. Cuando se emplea luz policromática, pueden efectuarse reacciones muy diferentes a causa de la luz de diversas longitudes de onda. Han sido desarrolladas técnicas especiales para los trabajos fotoquímicos experimentales.

Sin tomar en consideración el mecanismo involucrado, la velocidad de una reacción fotoquímica debe ser proporcional a la velocidad de absorción de la luz. Por tanto, en los estudios cinéticos de las reacciones fotoquímicas es necesario medir con exactitud la intensidad de la luz que se emplee.

Para determinar el rendimiento cuántico resulta necesario medir la intensidad de la luz. Esto puede hacerse mediante el empleo de una termopila que consiste en una serie de termopares con un juego de uniones ennegrecidas para absorber toda la radiación, que se convierte entonces en calor. La otra serie de uniones está protegida de la radiación. La diferencia de temperatura entre las dos series de uniones se mide por la desviación de un galvanómetro. Las lecturas galvanométricas se convierten en J de radiación por segundo y por milímetro cuadrado que chocan con la termopila, mediante calibración con una lámpara patrón de filamento de carbón.

La cantidad de radiación puede medirse también con un ***actinómetro***, un sistema químico cuyo comportamiento fotoquímico es bien conocido en forma cuantitativa. El rendimiento de la reacción fotoquímica en el actinómetro fue determinado originalmente empleando una termopila. Uno de los actinómetros en solución más útil es el sistema ***ferrioxalato potásico***. Cuando se irradia una sólución de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ en ácido sulfúrico con luz en el intervalo de 250 a 470 nm, tiene lugar la reducción simultánea del hierro del estado férrico al ferroso y la oxidación del ion oxalato:

$$Fe(C_2O_4)^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + \text{oxalato} + \text{oxalato oxidado}$$

Esta reacción se ha estudiado cuidadosamente y se conocen los rendimientos cuánticos de $Fe^{2+}$ con gran exactitud a varias longitudes de onda. La cantidad de iones $Fe^{2+}$ que se forma puede determinarse con facilidad mediante la formación del complejo 1,10-fenantrolina-$Fe^{2+}$ de color rojo. En esta forma, puede calcularse la cantidad de cuantos de luz absorbidos utilizando la definición de $\phi$.

**Ejemplo.** Una solución de 35 ml de oxalato férrico se irradia con luz monocromática a 468 nm durante 30 min. En seguida, la solución se tituló con 1,10-fenantrolina para formar el complejo rojo de 1,10-fenantrolina-$Fe^{2+}$. La absorbancia de este complejo se midió en un tubo de 1 cm a 510 nm y fue de 0,65 ($\varepsilon_{510}$ = 1.11 x $10^4$ L/mol.cm). Supóngase que el rendimiento cuántico de la descomposición a 468 nm es de 0,93. Calcúlese la intensidad de la luz monocromática en Einteins.$s^{-1}$ y la cantidad total de energía absorbida.

$A = \varepsilon bc$

$$c = \frac{0,65}{1\ cm \times 1,11 \times 10^4\ L/mol.cm} = 5,86 \times 10^{-5}\ M$$

El número de Einsteins absorbido en 30 min está dado por

$$\text{número de moles de } Fe^{2+} \text{ que se produce} = 5,86 \times 10^{-5} \times 35\ ml = 2,2 \times 10^{-6} \times \text{rendimiento cuántico}$$

Por último,

energía total absorbida = número de fotones x hν

$$= 2,2 \times 10^{-6} \times 6,022 \times lO^{23} \times 6,626 \times 10^{-34}\ J.s \times \frac{3,00 \times 10^{10}\ cm\ s^{-1}}{468 \times l0^{-7}\ cm} = 0.56\ J$$

En los trabajos cuantitativos en donde resultan necesarios los conocimientos del mecanismo de las reacciones y de las velocidades no es suficiente el colocar simplemente la celda de reacción enfrente de la fuente monocromática de luz. La reacción puede ser más lenta a medida que se consume el material, no sólo por la disminución de la velocidad de la reacción debida a la disminución en la concentración, sino también por la menor absorción de luz. Si la celda de reacción es angosta o la transmitancia del material alta, la absorción de la luz es débil, de modo que prácticamente todas las partes del sistema reaccionante tienen aproximadamente la misma iluminación, Entonces la agitación no tiene importancia. Si, por otra parte, la luz es absorbida fuertemente por las capas externas del sistema reaccionante que está más cerca de la fuente de luz, el grado de la reacción variará con la profundidad, y será necesaria una agitación enérgica para obtener resultados reproducibles. El número de joules de radiación, o mejor aún, el número de fotones realmente absorbidos, constituye el factor significativo.

Otros actinómetros usados normalmente son :

El de ***oxalato de uranilo***: usado entre 200 y 450 nm, su rendimiento cuántico depende de la longitud de onda, y se determina valorando el oxalato. Es más simple de usar que el de ferrioxalato. En un trabajo preciso, es necesario corregir los resultados, lo cual se describe en varios textos especializados.

El de ***vapor de acetona***, a 313 nm, $\phi = 1$, determinado por formación de CO.

El de ***vapor de HBr***, entre 180 y 240 nm, $\phi = 1$, determinado porformación de $H_2$ o $Br_2$.

El de óxido nitroso, ($N_2O$ a 14 kPa y 20 °C), que a 185 nm tiene $\phi = 1,44$, determinado por formación de $N_2$.

Un buen actinómetro químico debe consumir o producir una sustancia rápida y fácilmente determinable en forma cuantitativa, con un rendimiento cuántico que no varíe con la longitud de onda, la temperatura o la concentración, y debe absorber fuertemente. En ciertos casos particulares puede ser útil que la absorción de luz sea en una zona reducida, lo que permite el uso de fuentes de luz no filtradas.

En mediciones en soluciones el actinómetro de ferrioxalato de potasio es el más útil, y la determinación del hierro por espectrometría lo hace mucho más sensible que el de oxalato de uranilo. En determinaciones en fase gaseosa, conviene usar actinómetros gaseosos (de acetona o de óxido nitroso), que evitan efectuar correcciones cuando se comparan muestras líquidas y gaseosas, como las debidas a cambios de reflectividad de las ventanas de la celda.

Cuando se usa el aparato que se muestran en la **figura 14-9**, el actinómetro y el sistema se irradian en un recipiente de reacción en forma alternada; deben efectuarse suficientes medidas para verificar toda fluctuación en la intensidad de la lámpara. Si el sistema o el actinómetro no absorben totalmente la luz a la longitud de onda considerada, es necesario hacer una corrección de la ley de Beer-Lambert. En un trabajo preciso, también se efectúan correcciones para la luz que se refleja en la ventana posterior y regresa a la celda. La cantidad de luz absorbida por el actinómetro está dada por:

$$I_\lambda = n/\phi_\lambda \qquad (14\text{-}6)$$

donde n es el número de moles producidos o consumidos en el actinómetro y $\phi_\lambda$ es el rendimiento cuántico de

formación o producción para el actinómetro a la longitud de onda λ. Luego, se determina el rendimiento cuántico para el sistema a partir de la misma ecuación, ya que en estas condiciones se conoce $I_\lambda$ y también n, es decir, el número de moles del producto formado en el sistema estudiado.

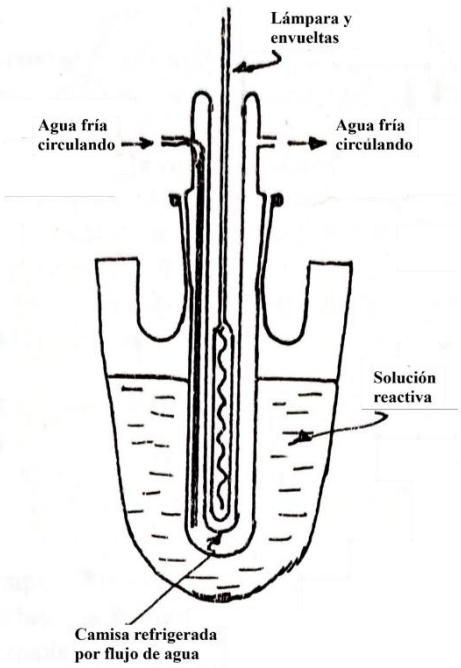



**Figura 14-9**: Reactor de inmersión, en el cual la lámpara, que puede ser un arco de baja presión o de presión media, está encerrada en un compartimiento de doble camisa, por el cual fluye agua fría. Este compartimiento se sumerje en la muestra.

## LEYES DE LA FOTOQUIMICA: REACCIONES PRIMARIAS Y SECUNDARIAS

En el siglo XIX Grotthus y Draper postularon lo que se conoce como la ***primera ley de la fotoquímica: sólo la luz absorbida por el sistema puede causar un cambio químico en él.*** En sistemas simples, se observó que el grado de la conversión química era proporcional a la intensidad de la luz. Una ***ley de la equivalencia fotoquímica*** fue sugerida por Stark y Einstein: ***por cada molécula que reacciona, se absorbe un cuanto de luz***. La ley se dedujo a partir del estudio de sistemas simples y se observó que era solamente un caso particular para ***reacciones primarias***, ***que son las que forman los fotoproductos iniciales***. Si todas las moléculas excitadas forman fotoproductos y no hay pérdidas por procesos alternativos (como radiación o calor), el rendimiento cuántico primario, es decir, el de formación de productos iniciales, será unitario. Si hay pérdidas será menor que la unidad.

Aunque el rendimiento cuántico primario debe estar entre cero y uno, los rendimientos cuánticos de formación de los productos pueden ser completamente diferentes a causa de ***reacciones secundarias,*** o ***reaccciones entre los fotoproductos***. Por ejemplo, si se irradia yodo se absorbe luz, pero no ocurre reacción aparente alguna. El rendimiento cuántico de descomposición es nulo. Sin embargo, la observación mediante fotólisis de destello indica que ocurre disociación para formar átomos de yodo. La reacción primaria es:

$$I_2 + h\nu\ (\lambda < 500\ nm) \rightarrow 2I^\bullet$$

Los átomos de yodo se recombinan para formar nuevamente moléculas:

$$I^\bullet + I^\bullet \rightarrow I_2$$

dando un rendimiento cuántico nulo. Cuando el bromuro de hidrógeno se somete a fotólisis, se encuentra que el rendimiento cuántico de consumo de HBr es 2. La reacción primaria es:

$$HBr + h\nu\ (\lambda = 200\ nm) \rightarrow H^\bullet + Br^\bullet\ (\phi = 1)$$

y las probables reacciones secundarias son:

$H^{\bullet} + HBr \rightarrow H_2 + Br^{\bullet}$

$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \rightarrow Br_2$

de modo que la reacción total consume dos moléculas de HBr por cada cuanto de luz absorbida.

Todos los rendimientos cuánticos citados hasta el momento han sido números enteros, pero no necesariamente esto se cumple. El rendimiento experimental está determinado por el rendimiento primario y las reacciones secundarias. Puede tener cualquier valor superior a cero cuando ocurren reacciones en cadena.

Si ocurren reacciones en cadena como sucede en la reacción fotoquímica entre hidrógeno y cloro o en la formación fotoquímica de polímeros, las reacciones secundarias forman nuevamente intermediarios inestables, los cuales consumen el reactivo en una serie de reacciones. En ese caso pueden observarse rendimientos cuánticos del orden de miles. El problema para el fotoquímico es dilucidar, a partir de los resultados experimentales, los mecanismos de las reacciones primarias y secundarias y los rendimientos primarios.

## EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCION SOBRE LOS RENDIMIENTOS CUANTICOS EXPERIMENTALES

### TIEMPO

En realidad, cuando se mide un rendimiento cuántico, se compara la rapidez de formación de un producto con la intensidad de luz absorbida, es decir, el número de cuantos absorbidos por segundo. Se supone que el producto se acumula progresivamente con el tiempo. En un sistema donde virtualmente se absorbe toda la luz habrá poco cambio en la rapidez de producción hasta que el reactivo esté casi agotado.La absorción no decrece linealmente a medida que se consume el reactivo, ya que la cantidad de absorción está regida por la ley de Beer. Una causa común de la rapidez del cambio es la absorción de luz por el producto de la reacción, radiación que entonces no está disponible para ser absorbida por los reactivos. Las mediciones exactas de rendimientos cuánticos suelen obtenerse en experimentos donde sólo se consume una pequeña fracción del reactivo (generalmente menos del 1 %).

### INTENSIDAD. FOTOLISIS DE DESTELLO Y LASER

Algunas reacciones no cambian su rendimiento cuántico al variar la intensidad. El grado de conversión depende linealmente de la intensidad de la luz absorbida. En otros casos, una variación de intensidad produce una variación del rendimiento cuántico. Los cambios en el rendimiento cuántico con la intensidad indican la presencia de reacciones secundarias competitivas que a menudo involucran radicales libres.

La fotólisis de destello acentúa el efecto de la intensidad. Los láser, con sus intensidades muy altas, producen efectos similares. Además, las intensidades muy altas abren la posibilidad al estudio de reacciones entre parejas de moléculas excitadas, así como de las reacciones de moléculas aisladas que se estudian a baja intensidad.

Es probable que un efecto de la intensidad muy alta sea la absorción de dos cuantos de luz por una sola molécula. Esto resulta extremadamente improbable a baja intensidad. Porter pudo producir una explosión irradiando una mezcla de hidrógeno y cloro con luz de un láser de pulso. Ninguno de los componentes absorbió la luz emitida ($\lambda$ = 694 nm); pero a la intensidad extremadamente alta que utilizó, una molécula de $Cl_2$ puede absorber dos cuantos de luz, sumando la energía necesaria para excitarse y disociarse en átomos, generando así una reacción en cadena explosiva con el hidrógeno.

### PRESION DEL REACTIVO

Todo cambio en la presión del reactivo modificará también la cantidad de luz absorbida, según la ley de Beer. En una reacción simple, los rendimientos cuánticos no cambiarán, ya que una reducción en la cantidad de luz absorbida causa una disminución en la cantidad de producto. Si se consume más reactivo en reacciones secundarias, se observará un cambio. Las moléculas del reactivo pueden también desactivar por colisión a una molécula en estado excitado. El aumento en la presión en ese caso reducirá el rendimiento cuántico de los productos.

### ADICION DE GASES

La adición de gases inertes como $N_2$, Ar o $CO_2$, no debe afectar los rendimientos cuánticos si no absorben la luz incidente. Sin embargo, también pueden desactivar moléculas intermediarias excitadas por

colisión.

Se observa que los gases como el $O_2$ y el NO no sólo afectan los rendimientos cuánticos por desactivación sino también por su alta reactividad frente a los radicales libres.

## FOTOLISIS EN SOLUCION

A presiones normales en fase de vapor las moléculas se encuentran muy separadas, así que hay tiempo suficiente para que una molécula excitada redistribuya su energía en el intervalo de tiempo transcurrido entre dos colisiones y quizás se descomponga. A una atmósfera de presión (1013 HPa), el tiempo promedio entre colisiones es aproximadamente un nanosegundo ($10^{-9}$ s). En fase líquida, este período se acorta tal vez hasta $10^{-13}$ s, debido a la cercanía de las otras moléculas. Un efecto inmediato es el de eliminar todo exceso de energía vibracional y rotacional de una molécula excitada; pero la proximidad de las moléculas vecinas da mayor probabilidad de que ocurran reacciones.

La fotólisis se realiza tanto en el líquido puro como en solución en una variedad de solventes. Una dificultad con líquidos puros es que la concentración efectiva es alta, de modo que la mayor parte de la luz es absorbida por una capa delgada en las cercanías de la ventana. La dilución con un solvente transparente distribuye la absorción en toda la solución.

La molécula excitada puede reaccionar con el solvente. Si una molécula se descompone, los fragmentos reactivos permanecen juntos, de modo que simplemente se pueden recombinar sin que, aparentemente, haya reacción ("***efecto de jaula'***). Los fragmentos pueden también reaccionar con el solvente.

En trabajos preparativos, suelen emplearse soluciones. Las conversiones (proporción de formación de productos) que se efectúan son mayores que en el vapor y la proximidad del medio circundante favorece la reacción de la molécula excitada con compuestos añadidos.

## EFECTOS DE CONCENTRACIÓN

En experimentos cuantitativos, los efectos de concentración se emplean en la misma forma que los efectos de presión en la fase de vapor. Es posible extinguir la fotorreacción mediante la adición de intermediarios reactivos, tales como los quelatos paramagnéticos y las sales de tierras raras, así como por burbujeo de oxígeno y óxido nítrico (NO) a través de la solución.

## TEMPERATURA

Los cambios en la temperatura casi no influyen en la naturaleza de una reacción fotoquímica primaria. La energía para producir el estado excitado proviene del cuanto absorbido y éste usualmente es suficiente para la reacción química primaria. Sin embargo, el aumento en la temperatura suele tener un efecto marcado sobre las reacciones térmicas, de manera que la proporción de reacciones secundarias puede acrecentarse al aumentarla.

## CINÉTICA FOTOQUÍMICA

La velocidad real de la reacción fotoquímica depende de muchos parámetros. Como aproximación, se escribe

$$\text{velocidad de formación del producto} = I f \phi_p \qquad (14\text{-}7)$$

donde I es la velocidad de absorción de luz, *f* la fracción de luz que produce la especie químicamente reactiva y $\phi_p$ el rendimiento cuántico de formación del producto. Ahora puede advertirse por qué es posible que dos reacciones tengan valores semejantes de $\phi_p$ pero velocidades muy diferentes si los reactivos tienen valores de I y *f* muy diferentes.

Una reacción fotoquímica puede ser seguida por una reacción térmica, idéntica a la reacción fotoquímica, u opuesta a ella, o de carácter completamente diferente.

Si la luz causa una reacción en una dirección, dando una reacción del orden de cero, y una reacción térmica tiene lugar en la dirección opuesta con una velocidad proporcional a la concentración de los productos fotoquímicos, se producirá un estado de equilibrio en el cual las dos velocidades son exactamente iguales. La situación se describe matemáticamente por la siguiente ecuación

$$dx/dt = k_{fotoq.} I - k_{térm.} x \qquad (14\text{-}8)$$

en donde I es la intensidad de luz, $k_{fotoq.}$ y $k_{térm.}$ son las constantes de la velocidad de las reacciones fotoquímica

y térmica, y x es la concentración de los productos de la reacción fotoquímica. Cuando se ha alcanzado el estado estable,

$$k_{fotoq.}I = k_{term.}x \quad y \quad x = \frac{k_{fotoq.}I}{k_{term.}} \qquad (14\text{-}9)$$

La concentración de productos en el estado estable es directamente proporcional a la intensidad de la luz. Un ejemplo de este tipo de reacción lo constituye la fotopolimerización del antraceno disuelto en xileno. En presencia de luz ultravioleta esta sustancia forma diantraceno, que tiene el doble del peso molecular del antraceno, pero en la oscuridad el diantraceno se despolimeriza, formándose el antraceno original.

## REACCIONES EN CADENA

La determinación experimental del rendimiento cuántico constituye un método excelente para detectar ***reacciones en cadena***. Si se forman varias moléculas de productos por cada fotón de luz absorbido, la reacción es, obviamente, una reacción en cadena en la cual los productos de la reacción son capaces de activar moléculas adicionales de sustancias reaccionantes.

La fotocombinación del hidrógeno y del cloro es un ejemplo clásico de esta reacción, pues reaccionan cerca de un millón de moléculas por cada cuanto absorbido. Las moléculas de cloruro de hidrógeno formadas efectúan reacciones posteriores con los átomos de hidrógeno y de cloro producidos. La medida del número de moléculas por fotón da un indicio sobre el promedio de moléculas que intervienen en la cadena.

Es conveniente también determinar la influencia de la temperatura y así ver si las reacciones térmicas están o no representando un papel importante. El proceso primario de fotoactivación tiene un coeficiente de temperatura muy bajo, en contraste con los elevados coeficientes de temperatura de las reacciones térmicas. Si el total de la reacción fotoquímica tiene un coeficiente de temperatura elevado, puede concluirse que la reacción térmica ordinaria más que el proceso de fotoactivación constituye el paso determinante de la velocidad de reacción.

Como ejemplo, las reacciones siguientes describen la descomposición fotoquímica del bromuro de hidrógeno con luz de 253 nm a 25° C. El proceso primario disocia a la molécula en átomos de hidrógeno y de bromo, que pueden a su vez efectuar reacciones posteriores. El rendimiento cuántico para el proceso primario se designa algunas veces por $\Phi$; el rendimiento cuántico para la reacción total es designado por $\phi$. La intensidad de la luz absorbida se designa por I.

| | |
|---|---|
| (1) $HBr + h\nu \rightarrow H + Br$ | $Vel = \Phi I$ |
| (2) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ | $Vel = k_2 C_H C_{HBr}$ |
| (3) $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$ | $Vel = k_3 C_{Br}^2 C_M$ |
| (4) $H + Br_2 \rightarrow HBr - Br$ | $Vel = k_4 C_H C_{Br2}$ |
| (5) $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ | $Vel = k_5 C_H^2 C_M$ (insignificante) |

La suma de las tres primeras reacciones es

$$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$$

La reacción 3, que describe la recombinación de los átomos de bromo, necesita una colisión con una pared o con una tercera molécula M, para disipar la energía liberada en la recombinación de los dos átomos.

Pueden escribirse otras reacciones, tales como $Br + HBr = Br_2 + H$ y $Br + H_2 = HBr + H$, pero ellas implican la ruptura de enlaces que requieren tanta energía de activación, que no resultan factibles a temperatura ambiente y pueden ser ignoradas. Cuando se acumula el bromo, la reacción 4 adquiere importancia y reduce el rendimiento cuántico.

La siguiente ecuación para el rendimiento cuántico $\phi$ de la reacción total puede obtenerse, basándose en la suposición de que los átomos de H y de Br están en un estado de equilibrio.

$$\phi = \Phi + \Phi I - \frac{(k_4 C_{Br2}/k_2 C_{HBr})}{1 + (k_4 C_{Br2}/k_2 C_{HBr})} \qquad (14\text{-}10)$$

Cuando la concentración de bromo es cero al principio de la iluminación o cuando se agrega mercurio u otro "fijador", capaz de capturar al bromo químicamente,

$$\phi = 2\Phi \approx 2$$

## FOTOSENSIBILIZACIÓN

Muy a menudo las moléculas que absorben la luz toman parte en la reacción fotoquímica en forma indirecta y actúan simplemente como portadores de energía.

Las reacciones fotosensibilizadas ocurren cuando se irradia una mezcla de dos compuestos. Uno de ellos absorbe la luz, pero el otro se descompone. La energía luminosa se trasnfiere de la molécula donadora ( o donora) D a la receptora A:

$$D + h\nu \rightarrow D^* \qquad (14\text{-}11)$$

$$D^* + A \rightarrow D + A^* \qquad (14\text{-}12)$$

$$A^* \rightarrow \text{productos} \qquad (14\text{-}13)$$

D debe tener energía suficiente para excitar a A; puede tener más energía o un poco menos de la necesaria si las colisiones con otras moléculas pueden suministralr la energía extra.

Inicialmente estas reacciones se estudiaron en forma extensa en fase gaseosa, empleando mercurio como sensibilizador. Se observó que la fosforescencia del mercurio podía extinguirse por adición de gases; con argón ocurre una extinción física, ya que no hay cambio químico. Para una sensibilización efectiva, el donador debe tener un tiempo de vida lo suficientemente largo como para que las colisiones con el receptor sean probables. El período de vida radiativa del estado común del mercurio es de $10^{-7}$ s, el cual, a una atmósfera de presión (1013 HPa), alcanza para que ocurran varios cientos de colisiones. Este es uno de los ejemplos más notables. El vapor de mercurio es activado por la absorción de luz ultravioleta de 253,67 nm, que es emitida por una lámpara de vapor de mercurio. La energía correspondiente a esta radiación es muy grande (469 $kJ.mol^{-1}$), y es más de los 428,4 kJ necesarios para disociar a las moléculas de hidrógeno en átomos. Cuando el vapor de mercurio se mezcla con hidrógeno y se expone a la luz de una lámpara de vapor de mercurio, las principales reacciones que ocurren pueden representarse por las ecuaciones siguientes,

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*$$

$$Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + 2H$$

en donde Hg* representa al átomo de mercurio activado. El hidrógeno es transparente a esta radiación. El mercurio actúa como fotosensibilizador. Los átomos de hidrógeno reducen activamente a los óxidos metálicos, óxido nitroso, etileno, monóxido de carbono, y otros materiales. Los átomos de mercurio excitados descomponen no solamente al hidrógeno sino también al amoníaco y a varios compuestos orgánicos.

En solución, los fotosensibilizadores más efectivos son los estados de triplete de moléculas aromáticas, las cuales tienen tiempos de vida suficientemente largos como para que ocurran colisiones luego de la difusión.

La fotodescomposición del ácido oxálico, sensibilizado por el ion uranilo, es tan reproducible que es adecuada para emplearse como actinómetro. La luz es absorbida por el ion uranilo coloreado, y la energía se transfiere al ácido oxálico incoloro, que entonces se descompone. El ion uranilo permanece invariable y puede ser usado indefinidamente como sensibilizador. El hecho de que el índice de absorción del nitrato de uranilo aumente al añadir el ácido oxálico incoloro indica la formación de un complejo. La formación de un complejo químico resulta a menudo conveniente para la fotosensibilización.

Los principales sensibilizadores usados son mercurio (vapor), y benzofenona (en solución). También se emplean en el estado de vapor cadmio, zinc, sodio y gases raros en el ultravioleta al vacío y se han tratado muchos compuestos aromáticos en solución.

## FOTÓLISIS INSTANTÁNEA

Los productos intermedios inestables, durante la reacción fotoquímica están normalmente presentes en concentraciones tan bajas que no pueden estudiarse directamente. Una forma de aumentar su concentración es empleando un haz de luz intenso. Este haz de luz, de alta energía y corta duración, se obtiene por descargas de unos condensadores a través de un bulbo especial. Los haces de luz son tan intensos que, en algunos casos, prácticamente todas las moléculas del tubo de reacción se disocian en átomos y en radicales libres. Pueden obtenerse intensidades de $50xl0^6$ watts en cuestión de microsegundos. Por esta técnica ha sido posible determinar el espectro de absorción de radicales como el $NH_2$, ClO, y $CH_3$.

Además, el método de fotólisis instantánea es útil para el estudio de la cinética de los productos intermedios inestables. La velocidad de desaparición de los radicales libres puede observarse siguiendo el aumento de la luz monocromática transmitida, medida con un osciloscopio y una fotocelda. El

espectrofotómetro se coloca de tal forma que la luz que pasa a través de la celda iluminada sea de una longitud de onda tal que resulte absorbida por el radical libre. Otro método de obtención de estos compuestos intermedios, inestables, formados durante las reacciones fotoquímicas, en concentraciones que pueden ser estudiadas espectroscópicamente, consiste en formarles en un medio rígido, inerte como un gas raro congelado, enfriado a una temperatura muy baja, para que puedan tener una duración mayor.

## FOTOGRAFÍA

Si el cloruro o el bromuro de plata se mezclan con gelatina y se exponen brevemente a la luz, no se observa ningún cambio; sin embargo, cuando esta emulsión se sumerge en una solución de un agente reductor débil, por ejemplo, el ácido pirogálico, las partes que han sido expuestas a la luz son reducidas a plata metálica con mucha más rapidez que las partes no expuestas. La placa fotográfica consiste en un gran número de granos minúsculos de halogenuro de plata cristalinos; algunos de estos granos son reducidos completamente por el revelador hasta plata metálica negra, mientras los otros no resultan afectados. Los granos no afectados se disuelven como tiosulfato de sodio ("hiposulfato").

Es necesario que incida un cuanto de energía sobre un punto sensible en la estructura cristalina para que el halogenuro de plata se reduzca y se obtenga un núcleo de plata, que se difunde entonces durante la reducción posterior hasta abarcar a todo el grano. Estos puntos sensibles parecen estar identificados con huellas minúsculas de sulfuro de plata dentro de la estructura cristalina siendo especialmente sensibles a la acción de la luz. Aumentando el número de puntos sensibles y recurriendo a otros medios, se ha podido aumentar considerablemente la rapidez de las películas y las placas fotográficas.

Los halogenuros de plata responden solamente a las emisiones ultravioleta y a las longitudes de onda más cortas del espectro visible; pero si se mezclan en la emulsión colorantes rojos, como la dicianina, la placa resulta también sensible al rojo. Estas placas sensibles al rojo, llamadas placas pancromáticas, dan mucho mejor resolución tonal a los objetos de múltiples colores. Este fenómeno constituye otro ejemplo de fotosensibilización.

## APLICACIONES BIOLÓGICAS DE LA FOTOQUÍMICA

### FOTOSÍNTESIS

La reacción fotoquímica más importante del mundo es la del bióxido de carbono con el agua, que se efectúa en las plantas por acción de la luz solar y de la clorofila. La clorofila, que da a las plantas su color verde, es un compuesto orgánico complejo que contiene magnesio. Absorbe la luz roja, azul, y en menor grado la luz verde. La clorofila excitada, es la responsable de que a partir del bióxido de carbono y del agua se forme el material precursor necesario para el crecimiento de todas las plantas.

La reacción primaria es la más importante en el crecimiento de las plantas y aun cuando la fotosíntesis de las plantas verdes involucra un gran número de etapas muy complejas, el cambio global puede representarse por la ecuación:

$$CO_2 + H_2O + \text{luz} \rightarrow (1/n)(CH_2O)_n + O_2$$

en donde $(CH_2O)_n$ representa un carbohidrato como la celulosa o el azúcar. Los resultados netos son la asimilación del bióxido de carbono, la oxidación del agua a oxígeno molecular y la síntesis de carbohidratos. La formación de oxígeno como subproducto no es universal entre los organismos fotosintéticos. Por ejemplo, en las bacterias fotosintéticas se tiene que

$$2H_2S + CO_2 \dashrightarrow (CH_2O) + H_20 + 2S$$

donde se produce azufre libre en lugar de $O_2$. Una fórmula más general para describir esta reacción sería

$$2H_2D + CO_2 \dashrightarrow (CH_2O) + H_2O + 2D$$

donde D es algún elemento (de ordinario O o S) que se oxida en la reacción. Como lo demuestran los cambios de entalpía libre normales, estas reacciones son sumamente endoérgicas -reacciones que sólo pueden engendrarse suministrando energía luminosa.

Cuando la celulosa se quema, la reacción será:

$$(1/n)(CH_2O)_n + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -\ 468{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

La formación endotérmica de los carbohidratos a partir del bióxido de carbono y del agua necesita, por lo tanto, la absorción de 468,6 $kJ.mol^{-1}$, y la energía de activación deberá ser por lo menos, tan grande como ésta. Es probablemente mayor por el requerimiento adicional de energía para que las moléculas reaccionantes alcancen un estado activado.

Esta energía de activación es equivalente a una radiación de 230 nm o menor. No existe radiación similar en la luz solar que llega a la superficie terrestre. La clorofila, sin embargo, actúa como fotosensibilizador absorbiendo la luz visible y haciéndola adecuada para la fotosíntesis. Pero hay algo extraordinario en la reacción. La luz roja ocasiona la fotosíntesis, pero la luz roja corresponde solamente a 167 $kJ.mol^{-1}$, y son necesarios más de 468.6 $kJ.mol^{-1}$ para causar la reacción. Aparentemente la reacción tiene lugar en varias etapas. Experimentos con algas han demostrado que normalmente se necesitan ocho fotones por cada molécula de bióxido de carbono utilizada y por cada molécula de oxígeno liberado durante la fotosíntesis, en condiciones favorables y con luz de baja intensidad.

El estudio de la fotosíntesis comprende áreas que van de la física química a la biología molecular. Los avances logrados en los últimos tiempos han proporcionado una descripción bastante completa de los procesos globales involucrados, aun cuando algunos detalles están incompletos. En esta sección sólo se estudiarán el proceso inicial de la absorción de la luz y algunas de las reacciones químicas que le siguen inmediatamente. La fotosíntesis se compone de dos etapas fundamentales.

La primera etapa, que recibe el nombre de ***reacciones de luminosidad***, involucra la absorción de fotones y el almacenamiento de energía; éste tiene lugar muy rápidamente, tal vez en un período tan corto de $10^{-12}$ a $10^{-8}$ s. A esta etapa le sigue una serie de transformaciones químicas que reciben el nombre de ***reacciones de oscuridad*** debido a que se efectúan en ausencia de luz. Las reacciones de oscuridad constituyen las etapas determinantes de la velocidad del cambio global.

**Ejemplo** Si una buena cosecha agrícola rinde cerca de 4500 kg cada 10.000 $m^2$ (1 Ha) de material orgánico seco por año, con un calor de combustión de cerca de 17 kJ/g ¿qué fracción de la energía solar anual se almacena en una cosecha agrícola si la energía solar es de cerca de 45,2 kJ $min^{-1}$ $m^{-2}$ y el sol brilla aproximadamente 500 min $día^{-1}$ en promedio?

Calor solar = 10.000 $m^2$ (500 min $día^{-1}$)(45,2 kJ $min^{-1}$ $m^{-2}$)x(365.25 día $año^{-1}$) = $8,25x10^{10}$ J $Ha^{-1}$ $año^{-1}$

Calor almacenado = (4500 kg $Ha^{-1}$ $año^{-1}$)($10^3$ gramo $kg^{-1}$)(17 kJ $gramo^{-1}$) = $7,66x10^7$ J $Ha^{-1}$ $año^{-1}$

$$\frac{\text{Energía almacenada}}{\text{Energía solar}} \approx 0{,}001$$

Este almacenamiento promedio, agrícola, de 0,001 no puede compararse con el 0,300 obtenido en el laboratorio, porque en el campo las plantas crecen solamente durante una tercera parte del año, o sea, que la absorción de la luz no es completa. La mitad de la energía solar está concentrada en el infrarrojo, que no es absorbido por la clorofila; la concentración de bióxido de carbono en el aire es de 0,03 % en vez del 3 % empleado en los experimentos de laboratorio; y además la luz solar es demasiado brillante para una fotosíntesis eficiente.

## MOLÉCULAS DE CLOROFILA

Las moléculas de clorofila son cromóforos a los que se debe la absorción de la luz. Un organismo fotosintético puede contener dos o más tipos de moléculas de clorofila. En las plantas verdes, éstas son la clorofila a y la clorofila b **(Fig. 14-10)**.

El sistema porfirínico altamente conjugado hace que la absorción de luz sea en la región visible. Estas moléculas absorben fuertemente en las regiones azul y roja, pero reflejan luz en las regiones verde, amarilla y naranja. Por tanto, todas tienen un color verde característico.

En las plantas, las moléculas de clorofila se hallan asociadas con membranas lipoproteicas que se encuentran en el organelo conocido con el nombre de cloroplasto. Una célula vegetal típica contiene entre 50 y 200 cloroplastos, cuya longitud es aproximadamente de 1000 nm. Además de las dos membranas externas, los cloroplastos poseen membranas internas, las cuales forman una estructura altamente laminada que se compone de sacos individuales apilados en cilindros llamados grana.

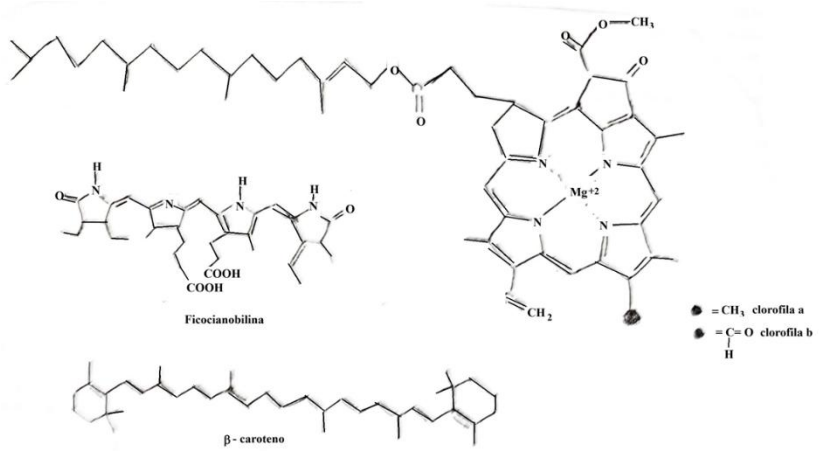



**Figura 14-10**.- Pigmentos fotosintéticos. Las moléculas de clorofila y de β-caroteno se encuentran en las plantas superiores, la ficocianobilina sólo se halla en ciertas algas.

La clorofila y otras moléculas pigmentadas se localizan en las laminillas granulares y en las laminillas de los estromas y ahí es donde comienza el proceso fotosintético.

Al absorber un fotón, la molécula excitada de clorofila puede experimentar uno de dos procesos. Puede fluorescer o emplear su exceso de energía electrónica para inducir algunas reacciones energéticamente desfavorables. Se ha observado la fluorescencia de las moléculas de clorofila a en los cloroplastos aun cuando el rendimiento cuántico de la fluorescencia es muy bajo ($\phi \leq 0{,}05$). Resulta de interés el hecho que nunca se ha observado la fluorescencia de la clorofila b dentro de los cloroplastos. Esto condujo a Duysens y otros a sugerir que las moléculas de clorofila b no participan en forma directa en la fotosíntesis. En lugar de esto, su función es la de actuar como antenas que ayudan a recolectar o acumular la energía luminosa. Una vez que la molécula de clorofila b está fotoexcitada, transfiere rápidamente su exceso de energía a una molécula de clorofila a, la cual puede participar en la fotosíntesis. Además de la clorofila b, otras moléculas antena son los pigmentos carotenoides y las ficobilinas. La transferencia de la energía de excitación de la clorofila b a la a tiene lugar vía un proceso de resonancia, en el cual se requiere que las moléculas se hallen estrechamente espaciadas. La eficiencia de la transferencia disminuye rápidamente si las moléculas están separadas por más de 2,5 nm.

Las moléculas de clorofila a absorben luz por sí mismas; el papel que desempeñan las moléculas antena es el de mejorar el suministro de energía en las regiones del espectro donde la clorofila a no absorbe fuertemente. En forma eventual, esta energía de excitación llega a un centro de reacción, el cual sólo contiene unas cuantas moléculas de clorofila a orientadas en forma especial. Es allí donde comienza la primera etapa de la reacción química. Los pigmentos recolectores de luz y el centro de reacción componen la unidad fotosintética. Existen alrededor de 300 moléculas de clorofila por unidad.

## FOTOSISTEMAS I Y II

En 1956, Emerson y sus colegas hicieron un descubrimiento importante. Midieron la eficiencia de la fotosíntesis en un cloroplasto aislado en función de la longitud de onda y descubrieron un efecto curioso. Partiendo de la longitud de onda corta a aproximadamente 400 nm, se observó que la eficiencia (que puede definirse como el número de moléculas de oxígeno liberadas por cada cuanto de luz absorbido) permanecía casi constante y cercana al valor máximo hasta que se llegaba a los 680 nm. Más allá de este punto, la eficiencia descendía hasta cero ***(caída roja)***, aun cuando la molécula de clorofila a sigue absorbiendo a esta longitud de onda. La eficiencia podía restablecerse si el sistema se irradiaba en forma simultánea con una longitud de onda más corta, por decir a 650 nm. Además, bajo irradiación simultánea, la eficiencia es mayor que la suma de las eficiencias bajo irradiación separada a estas dos longitudes de onda. Este fenómeno, el cual ahora se conoce con el nombre de ***efecto de intensificación de Emerson***, sugiere la existencia de dos sistemas fotoquímicos separados, los cuales reciben el nombre de ***fotosistema* I (FSI) *y fotosistema* II (FSII)**. Ambos sistemas son inducidos por luz de menos de 680 nm; no obstante, sólo uno de ellos es inducido por luz de longitudes de onda más largas. Cada fotosistema tiene su unidad fotosintética propia, la cual contiene de 200 a 300 clorofilas recolectoras de luz y otros pigmentos. La relación entre la clorofila a y la b es mucho mayor en el FSI que en el FSII. En el FSI, el centro de reacción se compone de dímeros de moléculas de clorofila a, cuya máxima absorción tiene lugar en 700 nm. Por esta razón se le llama pigmento 700 o P700. La naturaleza de las moléculas de clorofila del centro de reacción del FSII se desconoce, aunque existen evidencias para sugerir que podría ser un pigmento 680 o P680.

¿En qué forma los fotosistemas están relacionados entre sí y cuáles son sus funciones en el proceso global? La conversión del bióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno es un proceso altamente exoérgico. Esta energía se obtiene fotoquímicamente de la manera siguiente. En el centro de reacción, cada molécula de clorofila se encuentra asociada en forma estrecha con un donador electrónico D y una molécula receptora de electrones R. Por fotoexcitación, tiene lugar la reacción de transferencia de electrones siguiente:

$$D\ Cla\ A \xrightarrow{h\nu} D\ Cla^*A \longrightarrow D\ Cla^+\ A^- \longrightarrow D^+\ Cla\ A^-$$

La molécula A recibe un electrón de la clorofila excitada y se convierte en $A^-$. El electrón eliminado de esta manera puede ser reemplazado por otro proveniente de una molécula donadora D. Como D y R se hallan separados en forma adecuada, no interactúan entre sí; en su lugar, las especies $D^+$ y $A^-$ pueden tomar parte en otros procesos redox. La relación entre el FSI y el FSII, así como entre los demás componentes, se muestra en la **Fig. 14-11**. Este diagrama se conoce con el nombre de ***esquema Z***.

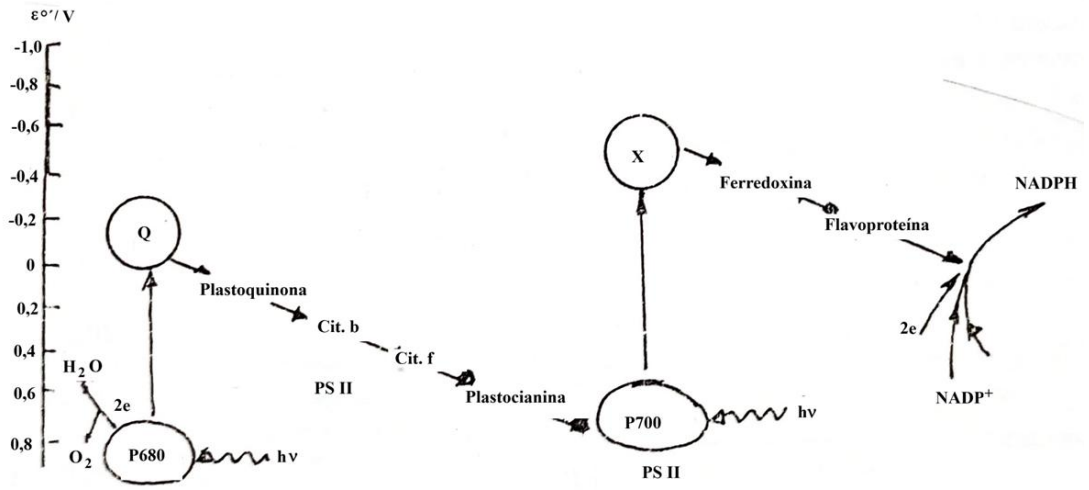



**Figura 14-11**.- Esquema Z de transporte electrónico en las plantas superiores.

Se comenzará con el FSII. Al recibir un fotón de sus moléculas pigmentadas, se forman en el centro de reacción un oxidante fuerte $D^+$ y un reductor débil $A^-$. Aún se desconoce la naturaleza química de $D^+$, pero esta especie es capaz de oxidar al agua a oxígeno molecular. En este proceso de transferencia de electrones, es probable que el receptor sea un tipo especial de plastoquinona. Adviértase que ésta es una reacción ascendente; es decir, el electrón es impulsado cuesta arriba en forma electroquímica desde la clorofila hasta Q. Por otra parte, el flujo del electrón de Q a FSI es un proceso descendente. Se sabe que algunos de los portadores electrónicos que intervienen a lo largo de la trayectoria son la plastoquinona, el citocromo b, el citocromo f y la plastocianina.

Ahora es el turno del FSI. En este caso, la molécula donadora inmediata es la plastocianina, en tanto que la receptora es "X", probablemente una proteína hierro-azufre unida a la membrana (ferrodoxina) o tal vez una molécula de clorofila. En contraste con el FSII, la iluminación del FSI produce un oxidante débil y un reductor fuerte. De la ferrodoxina, los electrones son transferidos a la flavoproteína. Aquí se utilizan para reducir la coenzima fosfato del dinucleótido de nicotinamida adenina ($NADP^+$) a NADPH.

Ahora pueden explicarse fácilmente la caída roja y el efecto de intensificación de Emerson. Como se mencionó, la luz del rojo lejano (680 nm o más larga) por sí sola induce con más eficiencia al FSI. En ausencia de una radiación de longitud de onda corta para inducir al FSII, pronto cesa el flujo de electrones a lo largo del esquema Z, ya que las moléculas de agua no son oxidadas a oxígeno molecular. La irradiación a una longitud de onda más corta que 680 nm por sí sola no acrecienta la eficiencia. Pero se obtiene la eficiencia máxima sólo cuando se emplean ambas longitudes de onda.

La estructura del $NADP^+$ es muy semejante a la del $NAD^+$. El potencial redox del par $NADP^+$/NADPH es aproximadamente de - 0,32 V, insuficiente para reducir el bióxido de carbono a carbohidrato (-0,42 V). Sin embargo, la reducción puede lograrse si el ATP suministra una fuente adicional de energía. Como la fotosíntesis es un proceso autónomo, las moléculas de ATP también deben ser sintetizadas durante las reacciones de oscuridad (un proceso que recibe el nombre de ***fotofosforilación***). Aún no ha quedado bien comprendido el mecanismo exacto del acoplamiento de la síntesis del ATP con el transporte electrónico fotosintético.

Resumiendo, la química involucrada, se escribe

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$

$2NADP^+ + 4e^- + 2H^+ \rightarrow 2NADPH$

$2H^+ + 2NADPH + CO_2 \rightarrow 2NADP^+ + H_2O + CH_2O$

reacción global: $CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$

En la **Fig. 14-12** se muestra la relación entre las unidades fotosintéticas y la trayectoria metabólica, la cual se conoce con el nombre de ***ciclo de Calvin***. Al igual que la glicólisis, cada etapa es catalizada por enzimas.

Por último, se mencionará en forma breve la fotosíntesis en los sistemas bacterianos. En muchas bacterias fotosintéticas, no se produce oxígeno. En contraste con el flujo electrónico direccional (no cíclico) del agua al $NADP^+$, el cual se observa en las plantas verdes y algas, estas bacterias emplean un fotosistema cíclico simple. El mecanismo básico de la transferencia de electrones inducida por luz permanece igual, pero las cadenas donadora y receptora se hallan conectadas en forma tal que no tiene lugar una oxidación o reducción netas. Parte de la energía del fotón se conserva en la formación del ATP, el cual, a su vez induce la reducción del $NAD^+$, utilizando los electrones del $H_2S$ o de ácidos orgánicos. El NADH formado de esta manera junto con el ATP adicional generado por la luz se emplean para fijar el $CO_2$ utilizando el ciclo de Calvin.

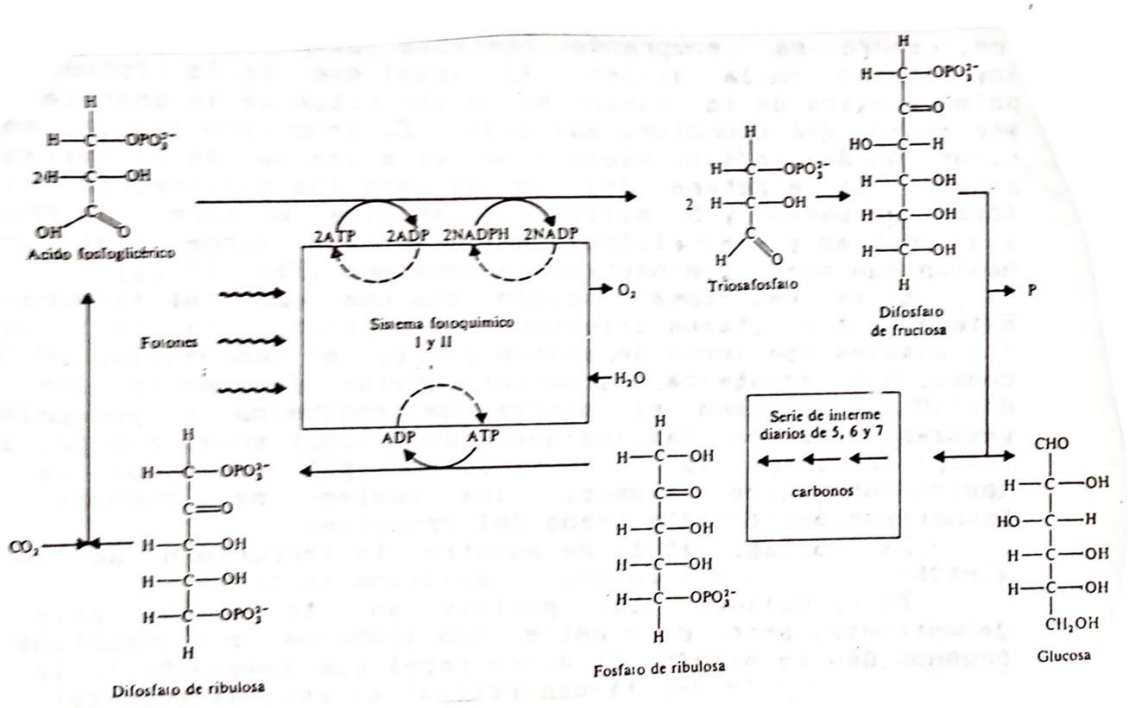



**Figura 14-12**.- Relación entre el FSI y el FSII y el ciclo de Calvin.

## VISIÓN

La visión involucra la absorción de energía radiante y la transducción de su estímulo en impulsos nerviosos. Sólo tres de las once especies animales tienen ojos desarrollados bien formados que pueden distinguir imágenes. Estas son los artrópodos, los moluscos y los vertebrados. Aun cuando estas especies han seguido vías evolutivas muy divergentes, la química de sus procesos visuales es notablemente semejante.

Gracias al trabajo realizado por Wald y otros investigadores, ahora se comprende bastante bien el mecanismo básico involucrado en la visión. Al igual que en la fotosíntesis, la primera etapa de la visión es la absorción de la energía luminosa por medio del cromóforo adecuado. El cromóforo al que se debe la absorción de la luz visible es el aldehído de la vitamina A o retinal.

En la retina del ojo hay unos 100 millones de células en forma de bastón y 5 millones de células en forma de cono. Entre las células y las fibras nerviosas que conducen al cerebro se hallan los cuerpos sinápticos o empalmes.

El retinal está asociado con una proteína llamada opsina. Existen cuatro tipos diferentes de opsinas, una se encuentra en las células en forma de bastón y tres en las células en forma de cono. Los complejos

cromóforo-opsina de estas dos células distintas reciben el nonbre de ***rodopsina y yodopsina***, respectivamente. Los cambios que tienen lugar en la rodopsina y en la yodopsina luego de la excitación por medio de la luz son básicamente los mismos, que se conocen como la isomerización de cis a trans del cromóforo.

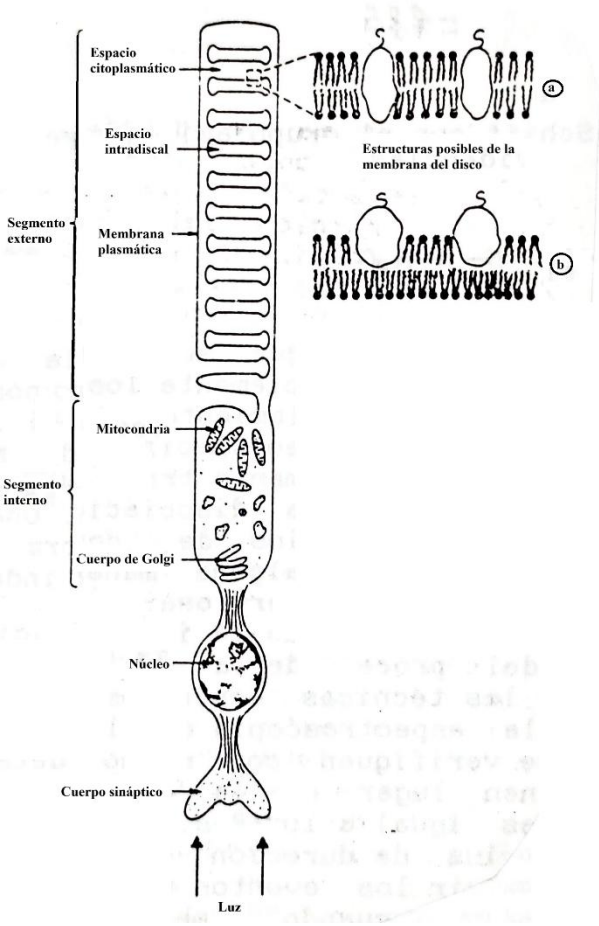



**Figura 14-11**: representación esquemática de una célula en forma de bastón de un vertebrado. El volumen del espacio intradiscal está aumentado y en el segmento externo normal de los bovinos hay aproximadamente 1500 discos en el interior del segmento externo de unos 50.000 nm de longitud. En las amplificaciones que muestran las posibles estructuras de las membranas de los discos, las líneas onduladas representan a las cadenas hidrocarbonadas de los fosfolípidos y los círculos a los grupos polares. La S de la molécula de rodopsina señala la porción de carbohidrato.

En la **Fig. 14-12** se muestra la estructura de los isómeros 11-cis-retinal y del retinal completamente trans. En realidad, es posible un total de seis isómeros geométricos, pero sólo estos dos isómeros son importantes en el proceso de la visión. El único papel que desempeña la luz es el de la isomerización del 11-cis-retinal al retinal todo-trans. Es aquí donde reside la diferencia fundamental entre la acción de la luz en la visión y en la fotosíntesis. En la fotosíntesis, la energía de la luz se utiliza para realizar el trabajo químico de impulsar electrones en contra de un gradiente electroquímico y de sintetizar moléculas de ATP. En la visión, no existen evidencias de que las reacciones químicas tengan lugar por medio de la energía luminosa. Las fibras nerviosas sobre las que actúa la luz se hallan listas para descargarse debido a que ya habían sido cargadas por medio de reacciones químicas sin relación alguna con la excitación del cromóforo. Aquí sólo se necesita la luz para activar su descarga.

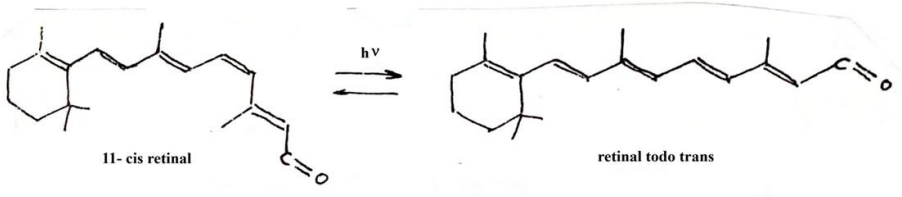


**Figura 14-12.-** Estructuras del 11-cis retinal y del retinal todo-trans.

La opsina es una proteína de masa molar aproximadamente de 30.000. Su estructura no se ha elucidado por rayos X. No obstante, se sabe que en la rodopsina, el grupo aldehído del 11-cis-retinal forma una base de Schiff con el grupo amino del residuo lisilo de la opsina:

$$\begin{array}{l} \backslash \qquad\qquad\quad \backslash \\ C{=}O + {-}NH_2 \longrightarrow C{=}N^- + H_2O \\ / \qquad\qquad\quad / \end{array}$$

También existen evidencias que sugieren la existencia de sitios de unión adicionales, probablemente los grupos sulfhidrilo. El punto importante es que el acoplamiento entre el 11-cis-retinal y la opsina es altamente estereoespecífico de modo que, por isomerización, el retinal completamente trans recto, ya no pueda unirse a la opsina y tenga lugar la disociación (**Figura 14-13**). Una o más de las etapas, que involucra(n) cambios de conformación seguidos inmediatamente de disociación, de alguna manera inducen la señal de la célula de retinal a la fibra nerviosa.

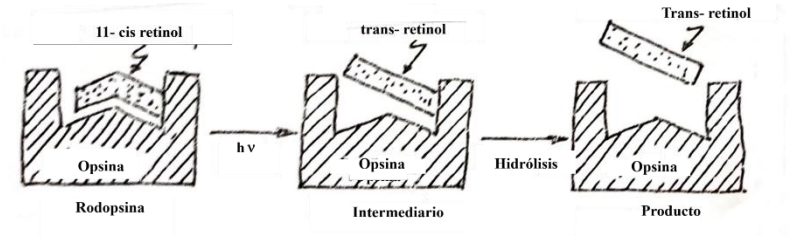



**Figura 14-13**: Diagrama esquemático de la acción de la luz sobre la rodopsina. La absorción de luz isomeriza al retinal. El retinal completamente trans que se forma no se enlaza con la opsina y se hidroliza. Se supone que la excitación visual se produce durante la segunda etapa donde una parte interna de la proteína queda expuesta a causa del desprendimiento del retinal.

Por mucho tiempo se supuso que la isomerización cis a trans era la primera etapa del proceso de la visión. Sin embargo, los avances recientes en las técnicas espectroscópicas, particularmente en el área de la espectroscopia de los picosegundos, han hecho posible que se verifiquen con mucho detalle las etapas fundamentales que tienen lugar en la rodopsina al recibir un fotón. (Un picosegundo es igual a $10^{-12}$ s. En la espectroscopía de picosegundos se emplea luz de duración extremadamente corta, la cual se necesita para seguir los eventos ultrarrápidos que tienen lugar a nivel molecular) Aun cuando el mecanismo exacto no se ha aclarado, parece que el primer evento de la visión involucra la transferencia de un fotón de un residuo de aminoácido a la base de Schiff, después del cual sigue la isomerización. Durante el ciclo se forman varios intermediarios (prelumirrodopsina, lumirrodopsina y metarrodopsinas), aun cuando no todas ellas pueden aislarse para su identificación.

Luego de la fotorreacción, el retinal se reduice a vitamina A, la cual, a continuación. se convierte a la forma 11-cis y finalmente regresa a rodopsina. Aún se desconocen las reacciones conexas que causan que se envíe una señal al encéfalo.

La sensibilidad de la retina animal es notable; basta un solo cuanto de luz para estimular a una célula en forma de bastón. Sin embargo, en la visión real se requiere la absorción de varios cuantos, tal vez de cinco. Se deduce que la eficiencia cuántica de la fotoisomerización inicial debe ser casi de la unidad.

La rodopsina funciona cuando la visión tiene lugar a una intensidad de luz baja, por ejemplo, de noche. No pueden distinguirse colores diferentes, ya que sólo hay un pigmento. Tres tipos de yodopsina, los cuales contienen pigmentos que absorben luz a un máximo de 450 nm (azul), 525 nm (verde) y 555 nm (amarillo), son los responsables de la visión en color. El pigmento con su máximo en 555 nm amplia su sensibilidad más allá del rojo a fin de permitir también la sensación del rojo. Las células en forma de cono son mucho menos sensibles a la luz que las células en forma de bastones. Por esta razón, bajo luz tenue, todos los objetos aparecen en sombras de gris. Además de los seres humanos, los primates, los vertebrados acuáticos y los pájaros poseen células en forma de cono y pueden percibir por lo menos ciertos colores. Por otra parte, la retina de los felinos y del ganado vacuno contiene en forma predominante células en forma de bastón. Por tanto, estos animales son acromatópsicos.

## QUIMILUMINISCENCIA Y TERMOLUMINISCENCIA

La ***quimiluminiscencia*** es la emisión de luz producida durante algunas reacciones químicas. Por ejemplo, la oxidación de soluciones etéreas del bromuro de p-bromofenil magnesio que da lugar a una

quimiluminiscencia, muy intensa, siendo visible a la luz del día el halo azul verdoso que se forma al exponer la solución al aire. La oxidación de la madera en descomposición provocada por ciertas formas de bacterias, la luciferina de las luciérnagas, y el fósforo amarillo constituyen otros ejemplos.

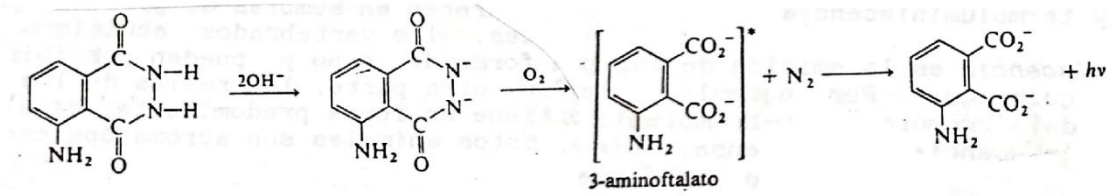
El efecto de la radiación sobre los cristales es muy interesante. Los rayos X dan lugar a colores característicos cuando pasan a través de los halogenuros alcalinos y de otros cristales. El cloruro de sodio se pone amarillo y el cloruro de potasio azul; la coloración es debida a la absorción de la luz por los electrones que han sido liberados por los rayos X y que son atrapados en los "espacios" vacantes de los iones negativos en la estructura cristalina. Cuando después se calienta el cristal, los electrones atrapados, son liberados, y al regresar al nivel de energía inferior producen una luz; este fenómeno es conocido como ***termoluminiscencia***.

Si el cristal se calienta lentamente, aparecen series de emisiones de luz a temperaturas definidas. La naturaleza de estas curvas en las cuales la intensidad de la luz emitida se grafica con respecto a la temperatura, depende de la duración de la exposición a las radiaciones, de las impurezas presentes, y de otros factores. Ciertos minerales, como las calizas y las fluoritas, exhiben termoluminiscencia aun sin someterlas a las radiaciones porque contienen trazas de uranio, en partes por millón, las cuales han emitido radiaciones radiactivas durante muchos milenios.

## BIOLUMINISCENCIA

La quimioluminiscencia es la producción de luz por medio de una reacción química. En el transcurso de una reacción, uno o más de los intermediarios se forman en un estado electrónicamente excitado, de modo que pueden emitir luz por fluorescencia. Aquí se tiene un ejemplo de energía química que se convierte en energía luminosa, exactamente lo opuesto a la fotosíntesis.

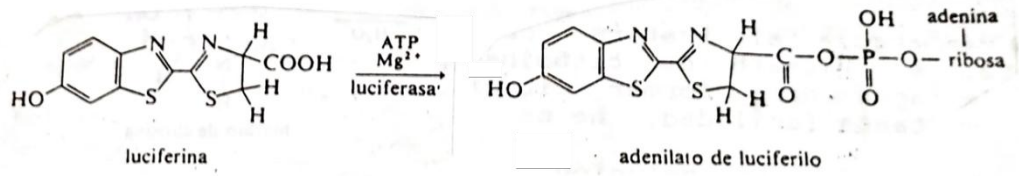
Se conocen muchos compuestos que son ***quimioluminiscentes.*** Uno de los sistemas más estudiados es la oxidación del luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinodiona). Cuando el luminol se trata con una base, peróxido de hidrógeno y ferricianuro de potasio, se produce una luz azul intensa. Las etapas son las siguientes:




Los estudios espectroscópicos demuestran que la especie a la que se debe la emisión de luz son las moléculas electrónicamente excitadas de 3-aminoftalato, denotadas por el asterisco. La transición es del primer eslado excitado de singulete al estado fundamental.

Las reacciones bioluminiscentes generalmente involucran reacciones catalizadas con oxígeno. Un gran número de organismos, tales como las bacterias, los hongos, los corales, almejas y los insectos han desarrollado la capacidad de emitir luz. De éstos, el caso mejor conocido es sin duda el de la luciérnaga y su larva, la cual se conoce con el nombre de cocuyo. McElroy, Seliger y colaboradores han puesto en claro la química de la bioluminiscencia. En la reacción intervienen la luciferina, el ATP, el oxígeno y la enzima luciferasa (masa molecular aproximadamente de 100.000). La primera etapa es la formación del adenilato de luciferilo.

En presencia del oxígeno molecular, el adenilato de luciferilo experimenta bioluminiscencia; aún se desconce la especie a la que se debe la emisión. (La combinación luciferina-luciferasa se emplea rutinariamente para identificar al ATP) La luciérnaga *Photinus pyralis* emite luz aproximadamente a 560 nm, la cual se halla en la región amarilla-verde, donde otras especies de luciérnagas emiten a longitudes de onda un poco más largas. Como todas las especies tienen la misma molécula de luciferina, la variedad de colores que se observa probablemente se debe a la diferencia de la enzima luciferasa, cuya estructura y/o conformación puede cambiar de una especie a otra. Mediante estudios in vitro se ha demostrado que la longitud de onda real de la emisión depende del pH del medio.




La bioluminiscencia suele describirse como "luz fría", lo cual significa que la producción de luz a partir de una reacción bioquímica es completa y que no se desprende calor. Esta es una descripción exacta de las luciérnagas, ya que su eficiencia cuántica es seguramente casi de 100 %. Por otra parte, una reacción

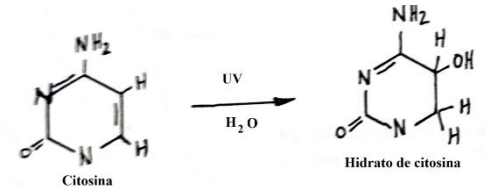
quimioluminiscente tal como la oxidación del luminol tiene una eficiencia global aproximadamente de 1 %, esto es, la relación entre el número de fotones emitido y el de moléculas de luminol que reacciona es de 0,01.

¿Cuál es el significado de la bioluminiscencia? Un estudio de la evolución animal da una respuesta parcial a esta pregunta. Durante la aparición gradual del oxígeno en la atmósfera terrestre, los organismos anaerobios que existían entonces tuvieron que deshacerse de las moléculas altamente tóxicas de $O_2$. Una forma de eliminar el $O_2$ es reduciéndoto a agua. La energía que se libera en esta reacción resulta suficiente para excitar a ciertas moléculas o intermediarios, los cuales entonces emiten luz. El mecanismo es obviamente innecesario en la actualidad, debido a que estos organismos ya tuvieron que hacer una transición de las trayectorias anaerobias a aerobias. Aún más, este subproducto innecesario, la luz, ha evolucionado a un fin útil, la luz centelleante de las luciérnagas ahora sirve como señal de apareamiento.

## IRRADIACION ULTRAVIOLETA DEL ADN

Desde hace mucho se sabe que la radiación UV mata a las bacterias, causa anormalidades en los cromosomas y produce mutaciones. Recién ahora se comienzan a comprender los mecanismos involucrados.

Las moléculas de ADN absorben radiación fuertemente entre 200 y 300 nm, con un máximo a casi 260 nm. Cuando se irradia citosina en solución con radiación UV, ésta absorbe una molécula de agua de la manera siguiente:




Sin embargo, al tratarse con ácido o al calentarse ligeramente, el hidrato de citosina pierde con facilidad la molécula de agua para formar citosina. Como la reacción se invierte con tanta facilidad, no se cree que tenga importancia biológica alguna.

De ordinario, una solución de timina es relativamente insensible a la luz UV; no obstante, cuando una solución congelada de timina se irradia con UV, se forma un dímero de timina con un alto rendimiento. A diferencia de la citosina hidratada, el dímero de la timina es una molécula estable, a la que no afectan ni los ácidos ni el calor. Sin embargo, puede descomponerse en los monómeros si se irradia con luz UV en solución.

El hecho que los dímeros de timina sólo se formen en estado congelado es un indicio de que la reacción no sólo requiere dos moléculas de timina para estar juntas, sino también para que se mantengan en cierta posición. Dos pares básicos de timina contiguos se hallan tanto cerca como fijos en posición en el mismo filamento de una molécula de ADN. Por tanto, es de esperar que los dímeros de timina se formen cuando las moléculas de timina se exponen a la radiación UV, y los químicos han confirmado esta expectativa **(Fig. 14-14)**. La reacción puede interrumpir el proceso normal de replicación y puede conducir a una secuencia incorrecta en la síntesis de proteínas.

En ocasiones, una célula dañada por luz UV o una bacteria muerta en apariencia por luz UV, pueden curarse por medio de irradiación UV adicional. Para ver cómo se efectúa esta reparación, es necesario examinar los espectros de absorción del monómero y del dímero de la timina que se muestran en la **Fig. 14-15**. Como puede advertirse, el dímero no absorbe en forma apreciable más allá de 280 nm. Esto significa que la irradiación a 280 nm favorece la formación de los dímeros, en tanto que la irradiación a una longitud de onda más corta, por decir a 240 nm, excita preferentemente a los dímeros, con lo cual éstos se rompen dando los monómeros. Mediante el último proceso se reparan las moléculas dañadas de DNA.

Se considera que la dimerización de las moléculas de timina es la reacción fotoquímica más importante de los ácidos nucleicos. A diferencia de las pirimidinas, las purinas (adenina y guanina) son mucho menos sensibles a la luz UV.

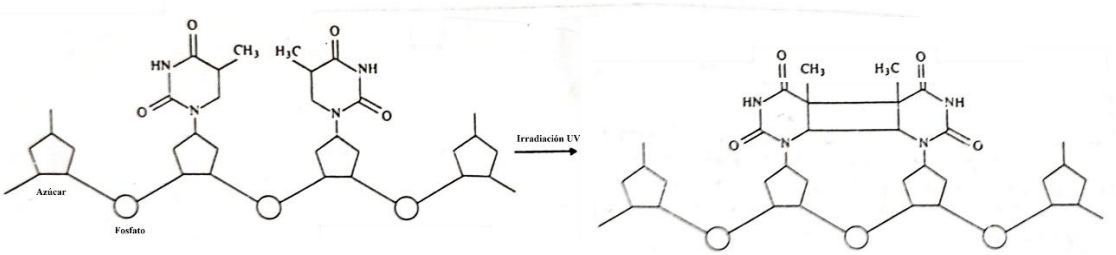



**Fig. 14-14** Dimerización de dos bases de timina adyacentes del mismo filamento de una molécula de DNA.

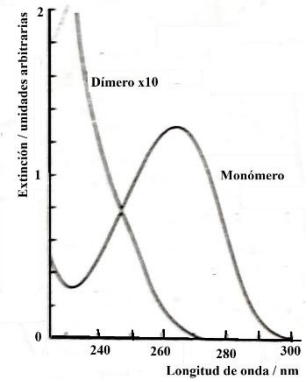



**Fig. 14-15** Espectros de absorción del monómero y del dímero de la timina. La extinción molar del dimero se decuplicó.

**-15-**
**CONTENIDO DEL CURSO**

PRÓLOGO (pp. 2-3)

TEMA 1.-INTRODUCCIÓN. DIMENSIONES Y UNIDADES (pp. 4-12) . Sistema SI. Unidades que no pertenecen al SI pero son de uso permitido. Otras transformaciones. Valor de las constantes físicas. Alfabeto griego. Notas sobre electrostática**.** Introducción ¿Qué es la Fisicoquímica? Definiciones previas. Equilibrio termodinámico. Propiedades extensivas. Propiedades intensivas. Concepto de temperatura, calor y escala termométrica. Resolución de problemas. Bibliografía recomendada.

TEMA 2.-GASES (pp. 13-32). Estados de la materia. Ecuaciones de estado. Coeficiente de expansión térmica y de compresibilidad. Generalidades. Desarrollo histórico. Gases ideales. Ley de Boyle-Mariotte. Desviaciones de la ley de Boyle. Ley de Charles o Gay-Lussac. Desviaciones de la ley de Gay-Lussac. Ley completa de los gases. Hipótesis de Avogadro. Desviaciones a la ley de Avogadro. Ley general de los gases. Ley de Dalton. Ley de Amagat. Ley de Graham. Viscosidad de los gases. Condensación de los gases y estado crítico. Ecuación de estado de los gases ideales y temperatura absoluta - Teoría cinético molecular. Ecuaciones de estado de gases reales. Ecuación virial. Mezclas de gases. Ley de estados correspondientes. Factor de compresi-bilidad. Determinación de masas molares. Densidades de vapor anormales: asociaciones y disociaciones, mezclas de gases.

TEMA 3-TERMODINAMICA (pp. 33-42) Introducción. Enfoques de la termodiná-mica. Sistema termodinámico. Estado de un sistema. Principio cero de la termodinámica. Equilibrio termodinámico. Procesos o transformaciones. Calor. Trabajo. Energía interna. Primer principio de la termodinámica. Trabajo en un cambio de volumen. Entalpía y procesos isobáricos. Experiencia de Joule. Relación entre $c_p$ y $c_v$. Experimento de Jole-Thompson.

TEMA 4-TERMOQUIMICA (pp. 43-55). Medida de los calores de reacción. Ener-gía interna y entalpía. Ecuaciones termoquímicas. Ley de Hess. Entalpía de combustión. Estimación del calor de combustión. Relación entre la energía interna y la entalpía en reacciones químicas. Entalpía de formación. Calores normales de formación de los iones en solución acuosa. Energías de enlace. Efecto del cambio de temperatura. Cambio de estado. Calores de diso-lución y de dilución. Calor molar parcial y cantidades molares parciales.

TEMA 5.-SEGUNDO Y TERCER PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA (pp.56-70). Entropía. Entropía en transformaciones irreversibles. Consideraciones filosóficas acerca del segundo principio de la termodinámica. Algunas consecuencias del segundo principio de la termodinámica. Variaciones de entropía en cambios de estado. Variación de entropía en un proceso cualquiera en un gas ideal. La entropía de vaporizacion como expansión isotérmica. Entropía y reversibilidad. Interpretación estadística de la entropía. Probabilidad termodinámica. Tercer principio de la termodinámica. Consecuencias de la ecuación de Boltzmann-Planck. Entropía de mezcla. Cálculo de entropías absolutas en base al tercer principio de la termodinámica. Variación de la entropía con la presión y el volumen. Cálculo de la entropía en reacciones químicas. Comparación entre la entropía absoluta calculada a partir del tercer principio y estadísticamente. El segundo principio de la termodinámica y la vida. Termodinámica de no equilibrio.

TEMA 6.-EQUILIBRIO QUIMICO (pp. 71-81). Energía libre de Gibbs o entalpía libre. Energía libre de Helmholtz, función trabajo o energía libre. Energía libre de formación. Dependencia de la energía libre con la temperatura y la presión. Dependencia de la energía libre de gases ideales con la presión. Variación de la energía libre de un gas real con la presión. Estado normal para gases reales. Relación entre la variación de energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio de una reacción. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Principio de Van't Hoff y Le Chatelier. Calor latente. Potencial químico.

TEMA 7.-EQULIBRIOS ENTRE FASES (pp. 82-.118) Fases. Componente. Restric-ciones. Grados de libertad. Regla de las fases. Diagramas de fases- Sistemas de un componente. La presión de vapor de los líquidos. Descripción cinético-molecular del equlibrio líquido-vapor. Otras características de la vaporización. Regla de Düring. Calor de vaporización. Regla de Trouton. Estudio teórico de la entropía de vaporización. Equilibrio sólido-vapor. Equilibrio sólido-líquido. Equilibrio sólido-sólido. Orden del cambio de fase. Equilibrios metaestables. Punto triple. Diagramas tridimensionales. Sistemas de dos componentes. Sistemas líquido-gas. Ley de Henry y biología. Sistemas líquido-líquido. Termodinámica de soluciones ideales. Termodinámica de soluciones no ideales. Tipos de sistemas líquidos de dos componentes. Líquidos

completamente miscibles. Destilación. Líquidos totalmente inmiscibles. Líquidos parcialmente miscibles. Sistemas sólido-líquido de dos componentes. Sistemas sólido-líquido con dos componentes: formación de compuestos. Sistemas sólido-líquido con dos componentes: sólidos miscibles. Sistemas tricomponentes. Aleaciones: el efecto de aleación.

TEMA 8-TERMODINAMICA DE SOLUCIONES (119-158). Aspectos moleculares de las soluciones. Causas de la solubilidad. El potencial químico del solvente en soluciones ideales. Potencial químico del solvente en soluciones no ideales. Potencial químico del soluto en soluciones ideales. Potencial químico del soluto en soluciones no ideales. Potencial químico en soluciones de electrólitos. Fuerza iónica. Funciones de exceso de soluciones no ideales. Teoría de Debye-Hückel. Coeficiente de actividad iónica media. Correcciones a la ley límite de Debye-Hückel. Ecuación de Davies. Influencia de la hidratación sobre el coeficiente de actividad. El coeficiente osmotico. Pares iónicos. Constantes de equilibrio en solución. Estados de referencia. Otros estados tipo. Equilibrios heterogéneos. . Bioenergética. Estado normal en bioquímica. ATP-circulación de la energía. Glicólisis. Eficiencia de los procesos biológicos. Algunas limitaciones de la termodinámica. Solvatación. Efectos salino positivo y negativo. Energía libre de soluciones - Propiedades coligativas. Propiedades coligativas de las soluciones. Efecto de un soluto no volátil sobre la presión de vapor de la solución. Elevación del punto de ebullición de la solución. Descenso del punto de congelación de soluciones. Presión osmótica. Determinación de masas molares con la presión osmótica. La ósmosis en sistemas biológicos. Propiedades coligativas de soluciones de electrólitos. Tipos de masas molares promedio. Equilibrio de diálisis. Equilibrio de membrana de Donnan. Transporte en membranas biológicas.

TEMA 9-ACIDOS Y BASES (159-197). Soluciones. Proceso de disolución. Efecto de la constante dieléctrica del solvente. Unidades de concentración. Electrólitos verdaderos y potenciales. Acidos y bases. Acidos y bases según Arrhenius. Definición de Brφnsted y Lowry. La constante de acidez del agua. Cálculo de la concentración de iones hidrógeno y oxhidrilo. Neutralización. Acidos y bases según Lewis. pH. Hidrólisis. Curva de titulación. Soluciones reguladoras. Acidos polipróticos. Indicadores ácido-base. Anfólitos. Punto isoeléctrico. Las proteínas como anfólitos. Anfóteros con varios grupos ácidos o básicos. Influencia de las sales neutras. Diagrama de distribución. Mantenimiento del pH de la sangre. Grado de protonación. Titulación de proteínas. Formación de enlaces múltiples y posiciones enlazantes. Unión del oxígeno a la mioglobina y a la hemoglobina. Cooperatividad y respiración. Modelo alosté-rico. Modelo del ajuste inducido. Transmisión intramolecular de la información sobre la ocupación de lugares de unión.

TEMA 10-CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS (pp. 198-214). Leyes de la electrólisis. Tipos de conductores. Electrólisis. Leyes de Faraday. Conductividad. Conductividad equivalente. Conductividad de diferentes electrólitos. Ecuación de Onsager. Aditividad de las conductividades iónicas. Disociación incompleta. Influencia de la temperatura y la presión sobre la conductividad. Movilidades iónicas. Relación entre la movilidad y el coeficiente de fricción iónica. Electroforesis. Movilidades de los iones hidrógeno y oxhidrilo. Relación entre las movilidades iónicas y la conductividad. Número de transferencia o transporte. Determinación del producto iónico del agua. Conductividad de soluciones no acuosas. Titulaciones conductimétricas.

TEMA 11.-FUERZAS ELECTROMOTRICES (pp. 215-244). Pilas patrón. Mediciones de fem. Pilas reversibles. Relación entre energía química y energía eléctrica. Tipos de electrodo. Potencial de unión líquida y puente salino. Convenciones electroquímicas. Relación entre la fem y la actividad de las sustancias que componen la pila. Electrodos de referencia. Oxidación biológica. Teoría quimiosmótica de la fosforilación oxidativa. Tendencia a la transferencia electrónica. Potenciales de transferencia del grupo fosfato. Acoplamiento de reacciones. Equilibrios simultáneos. Transporte iónico individual y equilibrio de membrana. Mediciones de pH. Standard de pH. Electrodo de hidrógeno. Electrodo de vidrio. Electrodos selectivos de iones. Electrodos de membrana de vidrio. Electrodos de membra-na líquida. Electrodos de enzimas. Titulaciones potenciométricas.

TEMA 12.-CINETICA Y MECANISMO DE LAS REACCIONES (pp.245-283). Velocidad de reacción. Métodos experimentales para la medición de la velocidad de reacción. Ecuaciones de velocidad y orden de la reacción. Método de integración. Método diferencial. Relación entre la velocidad y el mecanismo de la reacción. Reacciones de primer orden. Cracimiento bacteriano. Reacciones de segundo orden. Reacciones de orden n. Reacciones consecutivas. Método del régimen estacionario. Dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura. Velocidad de reacción y constante de equilibrio. Teoría de transición. Influencia del solvente. Reacciones de seudoprimer orden o pseudounimoleculares. Reacciones pseudobimoleculares. Reacciones en cadena. La reacción hidrógeno-bromo. Reacciones en cadena ramificadas. Catálisis. Catálisis homogénea. Catálisis ácido-base. Catálisis enzimática. Transformaciones de la ecuación de Michaelis-Menten.

Número de recambio. Inhibición enzimática. Inhibición competitiva. Inhibición no competitiva. Inhibición irreversible. Inhibición acompetitiva. Efecto del pH. Efecto de la temperatura. Catálisis negativa.

TEMA 13.-QUIMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES (pp. 284-321). Introducción. Tensión superficial. Tensión superficial entre dos fases líqui-das. Ángulo de contacto. Tensión superficial y fagocitosis. Ascenso capilar. Influencia del radio de curvatura sobre la presión de vapor. Energía de superficie. Adsorción. Tensión superficial de soluciones. Adsorción en superficies líquidas. Anfifilos o surfactantes. Tensión interfasial y emulsiones. Películas de líquidos sobre líquidos. Presión sobre la superficie. Tipos de capas adsorbidas. Adsorción en sólidos. Clasificación de los tipos de adsorción de gases sobre sólidos. Adsorción en sólidos. Isoterma de Langmuir. Isoterma de Freundlich. Teoría de BET. Naturaleza del estado adsorbido. Cromatografía. Coloides. Precipitación de coloides liofóbicos. Viscosidad. Ecuación de Poiseuille. Número de Reynolds. Visco-símetro de Ostwald. Dependencia de la viscosidad con la temperatura. Influencia de la estructura química. Viscosidad de mezclas. Viscosidad de soluciones. Difusión. Movimiento browniano. Relación entre el coeficiente friccional y el coeficiente de difusión. Coeficiente de difusión de un ión trazador. Difusión de electrólitos. Sedimentación.

TEMA 1**4**.-FOTOQUIMICA (pp. 322-348). Introducción. Moléculas en estado fundamental. Moléculas electrónicamente excitadas. Estados estables. Estados inestables. Predisociación. Moléculas poliatómicas. Estados singulete y triplete. Diagrama de Jablonsky. Transiciones en sistemas excitados. Transiciones radiantes. Tiempos de vida. Reacciones fotoquímicas. Rendimiento cuántico. El espectro de acción. Mediciones experimentales. Leyes de la fotoquimica: reacciones primarias y secundarias. Efecto de las condiciones de reaccion sobre los rendimientos cuánticos experimentales. Tiempo**.** Intensidad. Fotolisis de destello y laser. Presión del reactivo. Adicion de gases. Fotolisis en solución. Efectos de concentración. Temperatura. Cinética fotoquímica. Reacciones en cadena. Fotosensibilización. Fotólisis instantánea. Fotografía. Aplicaciones biológicas de la fotoquímica. Fotosíntesis. Moléculas de clorofila. Fotosistemas I y II. Reacciones bioquímicas. Visión. Quimioluminiscencia y termoluminiscencia. Bioluminiscencia. Irradiación ultravioleta del ADN.

15-CONTENIDO DEL CURSO (pp. 349 -351)